

Desenvolvimento de um Sistema de Medidas de
Transporte de Carga em Função da Temperatura em
Semicondutores

Milton Andre Tumelero

Pagina deixada em branco intencionalmente

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE MEDIDAS DE
TRANSPORTE DE CARGA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
EM SEMICONDUTORES**

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

MILTON ANDRE TUMELERO

Florianópolis, Julho de 2010

Pagina deixada em branco intencionalmente

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE MEDIDAS DE
TRANSPORTE DE CARGA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
EM SEMICONDUTORES**

MILTON ANDRE TUMELERO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica, Área de Concentração em Materiais e Dispositivos Eletrônicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Carlo Requião da Cunha, PhD.
Orientador

Roberto de Souza Salgado, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora:

Carlo Requião da Cunha, PhD.
Presidente

André Avelino Pasa, Dr.

Paulo Pureur Neto, Dr.

Wagner Figueiredo, Dr.

Carlos Renato Rambo, Dr.

Pagina deixada em branco intencionalmente

AGRADESCIMENTOS

Primeiramente agradeço ao governo federal do Brasil, pela possibilidade da realização de um curso de pós-graduação de qualidade com o devido auxílio financeiro.

Agradeço infinitamente aos meus pais, Milton e Dovane, pelo apoio incondicional, por todo o amor despendido em toda minha vida e também por todas as formas de auxílio que me foram dados. Também agradeço a Luana minha futura esposa e amor da minha vida, por toda a atenção e paciência, e também por ajudar a superar os momentos mais difíceis de minha jornada.

Agradeço ao meu professor, orientador e ídolo, Andre Pasa, que sempre esteve pronto a ajudar, conversar e acima de tudo guiar, neste longo caminho acadêmico.

Agradeço também ao professor Carlo Requião da Cunha e ao programa de pós-graduação em engenharia elétrica da UFSC que me aceitaram sem restrições e permitiram a realização de meus estudos.

Agradeço aos meus amigos Jeison e Marcelo, e meu querido irmão Eduardo, pelas diversas e agradáveis conversas em nosso apartamento. Agradeço também a todos os outros amigos que de alguma forma ajudaram ou apoiaram durante essa jornada, em especial ao Iuri que comigo compartilhou seus conhecimentos e suas descobertas.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório, Vinicius, Kleber, Rene, Jose, Prof. Alexandre, que sempre foram de inestimável ajuda.

Agradeço a toda minha família que de forma direta ou indireta participaram ou ajudaram na realização deste trabalho.

Á Deus

Obrigado.

Pagina deixada em branco intencionalmente

Resumo da Dissertação apresentada a UFSC como parte
dos requisitos necessários para à obtenção do grau
de Mestre em Engenharia Elétrica

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE MEDIDAS DE
TRANSPORTE DE CARGA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
EM SEMICONDUTORES**

MILTON ANDRE TUMELERO

Agosto / 2010

Orientador: Carlo Requião da Cunha, PhD.

Área de Concentração: Materiais e Dispositivos Eletrônicos.

Palavras-chave: Transporte eletrônicos, Criostato, Óxido de Cobre(I).

Número de Páginas: 100

Neste trabalho foi realizada a instalação de um criostato de 10 K e o desenvolvimento de um software para o controle e aquisição de dados, de forma a preparar este equipamento para caracterização elétrica de materiais. Substratos de silício tipo n e p foram utilizados como teste para garantir o correto funcionamento do equipamento. Informações como resistividade, densidade de portadores, mobilidade e magnetorresistência obtidas para esses substratos se mostraram coerentes com as existentes na literatura. Essas informações também podem ser utilizadas em futuras caracterizações de dispositivos eletrônicos e spintrônicos crescidos sobre esses substratos. Também foram realizadas medidas de transporte elétrico em filmes finos eletrodepositados de Cu_2O , com o objetivo de determinar o mecanismo principal de condução desse material. As mesmas medidas foram realizadas em filmes finos de Cu_2O dopados com Co, para servir de comparação. O comportamento magnetorresistivo desses filmes junto com as alturas de barreira com os substratos foram estudados para que a maior quantidade possível de informações fosse obtida.

Pagina deixada em branco intencionalmente

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial
Fulfillment of requirements for the degree of Master in
Electrical Engineering.

**DEVELOPMENT OF A SYSTEM TO CHARGE TRANSPORT
MEASUREMENTS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE IN
SEMICONDUCTORS**

MILTON ANDRE TUMELERO

August / 2010

Advisor: Carlo Requião da Cunha, PhD.

Area of Concentration: Electronic Material and Devices.

Keywords: Electronic Transport, Cryostat, Copper Oxide(I).

Number of Pages: 100

In this work was performed the installation of a 10 K cryostat and the development of a software for control and data acquisition. Silicon n and p type substrates were used to ensure that the equipment was working properly. The measured resistivity, mobility, density of carriers, and magnetoresistance were in good agreement with literature. That data will be useful understanding and future development of silicon-based devices. Electrical measurements were also performed in thin films of Cu_2O doped and undoped with Co, to determine the main transport mechanism. Magnetoresistance and barrier height were studied to obtain some additional information about the transport of these materials.

Pagina deixada em branco intencionalmente

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	5
3.1.	SEMICONDUCTORES	7
3.1.1.	Dopagem	10
3.2.	TRANSPORTE ELETRÔNICO.....	12
3.2.1.	Densidade de Portadores	13
3.2.2.	Mobilidade	15
3.2.3.	Efeito Hall	19
3.2.4.	Magnetorresistência	23
3.2.5.	Junção pn.....	24
3.2.6.	Heterojunções.....	26
3.2.7.	Transporte por hopping	29
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
4.1.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	32
4.1.1.	Si-n/p	32
4.1.2.	Eletrodeposição de Cu_2O	32
4.2.	DETERMINAÇÃO DA RESISTIVIDADE	35
4.3.	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE HALL.....	41
4.4.	SISTEMA DE MEDIDAS ELÉTRICAS E MAGNETOELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	43
4.4.1.	Funcionamento do criostato	43
4.4.2.	Instalação.....	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1.	MEDIDAS DE TRANSPORTE PARA O SILÍCIO	53
5.1.1.	Resistividade	53
5.1.2.	Densidade de Portadores	58
5.1.3.	Mobilidade	62
5.1.4.	Magnetorresistência	64

5.1.5.	Altura de Barreira	66
5.2.	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO Cu_2O	68
5.2.1.	Resistividade	68
5.2.1.1.	Transporte Clássico.....	68
5.2.1.2.	Transporte por <i>Hopping</i>	70
5.2.2.	Altura de Barreira	71
5.2.3.	Magnetorresistência	73
6.	CONCLUSÕES	75
7.	TRABALHOS FUTUROS	77
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	79

ABREVIATÇÖES

BC -	Banda de condução
BV -	Banda de valência
Cu ₂ O -	Óxido de Cobre (I)
E _a -	Energia de Ativação
E _f -	Energia de Fermi
EB -	Equação de Boltzmann
ED -	Eletrodeposição
MR -	Magnetorresistência
Si-n -	Silício tipo n
Si-p -	Silício tipo p

Pagina deixada em branco intencionalmente

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais aplicáveis a indústria da microeletrônica possibilitou o surgimento da área dos materiais chamados de *Widegap semiconductors* [1]. Dentro desta área estão os óxidos semicondutores [2], como o Cu_2O (óxido de cobre(I) ou óxido cuproso [3, 4]) e o ZnO (óxido de zinco)[5, 6], entre outros [2]. As principais vantagens da utilização destes materiais são a ampla faixa de absorção ótica no espectro da luz visível, que possibilita a construção de dispositivos fotovoltaicos [5-8], a possibilidade de controlar via dopagem as propriedades óticas e elétricas [9-11], tornando viável a fabricação de dispositivos fotônicos [5, 6], e recentemente a dopagem com elementos magnéticos para a criação de semicondutores magnéticos diluídos (DMS - *Diluted Magnetic Semiconductor*) [2], importantes para o desenvolvimento da Spintrônica [12, 13].

No entanto, esses óxidos ainda apresentam problemas para serem resolvidos, como a alta resistividade elétrica que inviabiliza a aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos. Existem diversos métodos para caracterização elétrica de filmes finos semicondutores, como quatro pontas [14-16], espectroscopia de transiente para níveis profundos (DLTS – *deep level transient spectroscopy*) [14-16], resistência de folha [14, 15], efeito Hall [14-17], e outros, cada qual fornecendo informações específicas e restritas aos intervalos de aplicação. Muitos destes métodos apresentam dificuldades quando aplicados em filmes finos depositados sobre substratos condutores e semicondutores. O surgimento de resistências parasitas e fugas de corrente pelo substrato [14, 15, 18] impossibilitam em muitos casos a interpretação dos resultados. Além disso, a utilização de substratos adequados para as técnicas de medida pode levar a alteração das propriedades elétricas dos filmes finos, pois influenciam na formação dos depósitos.

Filmes Finos de óxidos semicondutores podem ser produzidos pela técnica de eletrodeposição (ED) [19]. Técnica esta que possibilita o crescimento de filmes com ótima qualidade e com baixo custo, pois não

requer vácuo ou equipamentos de custo elevado. Utiliza sais metálicos e reagentes químicos como precursores básicos. Entretanto, devida a obrigatoriedade na utilização de substratos com baixa resistividade, esta técnica de crescimento, na maioria dos casos, é incompatível com métodos padrões de caracterização, como o 4 pontas. Um óxido eletrodepositado com ótimas perspectivas de aplicação em homojunções [7] e heterojunções [8] para dispositivos fotovoltaicos e também em dispositivos eletrônicos como transistores [20, 21] é o Cu_2O [4, 22-24]. Este semicondutor tem *gap* de energia de cerca de 2,1 eV [25] e, devido a existência de defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais), apresenta uma dopagem natural tipo p [26]. Relatos diversos na literatura fornecem valores de resistividade para o Cu_2O entre 10^1 e $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ [27, 28], isso para diferentes substratos e diferentes técnicas de produção.

Mediante a produção dos filmes finos de Cu_2O é necessário caracterizar as propriedades elétricas e magnetoelétricas, para compreender os mecanismos de transporte responsáveis pelas gigantescas diferenças das resistividades para diferentes técnicas de produção e também a origem dos estados aceitadores em cada uma destas técnicas. Para isso, a utilização de métodos que variam a temperatura e campo magnético são fundamentais.

Neste trabalho será explorada a caracterização elétrica e magnetoelétrica em função da temperatura. A apresentação será desenvolvida em três etapas. A primeira com uma revisão básica sobre semicondutores e propriedades de transporte. Em seguida a descrição dos procedimentos experimentais, abordando os métodos e instrumentos utilizados no trabalho. E, por final, apresentação e discussão dos testes realizados nos substratos de silício e dos resultados de transporte para os filmes finos de Cu_2O eletrodepositados.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal dessa dissertação é desenvolver uma metodologia para caracterização elétrica e magnetoelétrica de filmes finos de materiais semicondutores eletrodepositados. Para tanto, visa-se realizar a montagem de um criostato comercial em conjunto com um eletro-ímã e também a confecção de um software responsável pelo controle desses equipamentos e aquisição de dados. Propriedades de transporte elétrico como resistividade e mobilidade serão obtidas para materiais semicondutores padrão, a fim de verificar o correto funcionamento do equipamento. E por fim, filmes finos de Cu_2O eletrodepositados em substratos de silício serão caracterizados, através da metodologia e dos equipamentos desenvolvidos, para que o comportamento elétrico desse material possa ser elucidado.

Pagina deixada em branco intencionalmente

3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Pagina deixada em branco intencionalmente

3.1. SEMICONDUTORES

Na mecânica quântica, elétrons em átomos isolados possuem orbitais com energia quantizada, estes orbitais são chamados de estados atômicos. Mas, quando muitos átomos são unidos para formar um sólido, as energias destes orbitais ficam muito próximas às energias dos mesmos orbitais de outros átomos, formando o que é conhecido como bandas de energia. Bandas de energias nos sólidos são formadas por níveis de energia com espaçamento quasi-contínuo que os elétrons podem ocupar. Entre duas bandas de energia consecutivas existe uma região onde não existem estados disponíveis, isto é, uma região de energia onde não é possível encontrar elétrons. Esta região é chamada de *gap* de energia. Podemos então definir qualquer tipo de sólido, em temperatura zero absoluto, com relação à largura energética do *gap*, e também em relação à ocupação das bandas de energia, como fica explícito na Figura 3.1.

Quando uma banda não está totalmente preenchida e, portanto, existem estados livres facilmente acessíveis, chamamos esse tipo de sólido de metal [29]. Nos metais, os elétrons se comportam como se estivessem livres, de modo que podem se deslocar pelo sólido quando sujeitos a alguma perturbação externa, como um campo elétrico. No entanto, um sólido com as bandas totalmente preenchidas por elétrons pode ser classificado como um isolante ou um semicondutor, dependendo da largura do *gap* de energia, isto é, quanto maior o *gap* de energia, mais isolante será o sólido [30].

Para os metais, onde a banda superior esta semi-preenchida, quando a temperatura for zero absoluto, isto é, quando o sistema possuir a menor energia possível, os elétrons ocuparão os estados de menor energia, respeitando o princípio de exclusão. Neste caso, os estados ocupados com maior energia formam o chamado nível de Fermi [30]. A energia destes estados degenerados que formam o nível de Fermi é chamada de energia de Fermi. Para os metais, o nível de Fermi se encontra no dentro de uma banda de energia.

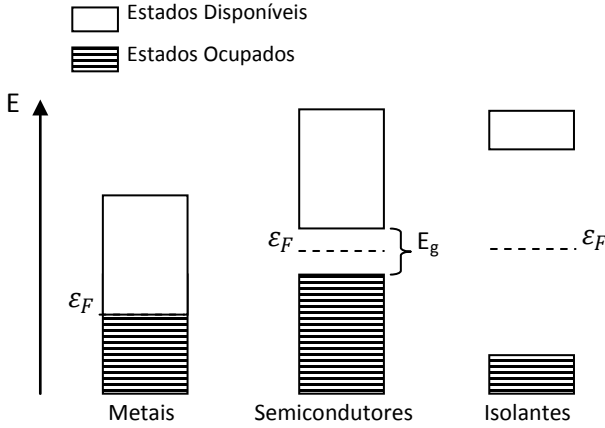


Figura 3.1: Diferença entre as bandas de energia dos metais, semicondutores e isolantes. Em semicondutores a última banda de energia ocupada é chamada de banda de valência (BV), e a banda seguinte após o *gap* é chamada de banda de condução (BC).

Entretanto para os semicondutores intrínsecos, como a BV esta completamente ocupada, o nível de Fermi se encontra em algum lugar entre as bandas de condução e de valência, próximo ao meio do *gap* de energia. Para temperaturas de zero absoluto o nível de Fermi fica exatamente no meio do *gap* de energia. A Figura 3.2 mostra o número de portadores intrínsecos, i.e., que são promovidos a partir da BV, para o silício e para o GaAs (Arseneto de Gálio), em função da temperatura. O número médio de estado que estão promovidos em determinada temperatura é dado por

$$n = n_0 e^{-E_g / K_B T} \quad (3.1)$$

onde n_0 é o número total de elétrons que podem ser promovido a banda de condução e K_B é a constante de Boltzmann.

Ao contrário dos metais e isolantes, os semicondutores têm suas propriedades elétricas extremamente dependentes da temperatura [30]. Este comportamento é explicado pela transição dos elétrons entre as bandas. Nos semicondutores existem dois tipos de portadores de carga,

os elétrons que são promovidos a BC e também os estados que são deixados na BV pelos elétrons promovidos. Esses estados desocupados são chamados de buracos, e tem comportamento de partícula única, análogo ao do elétron, mas com carga e momento linear opostos.

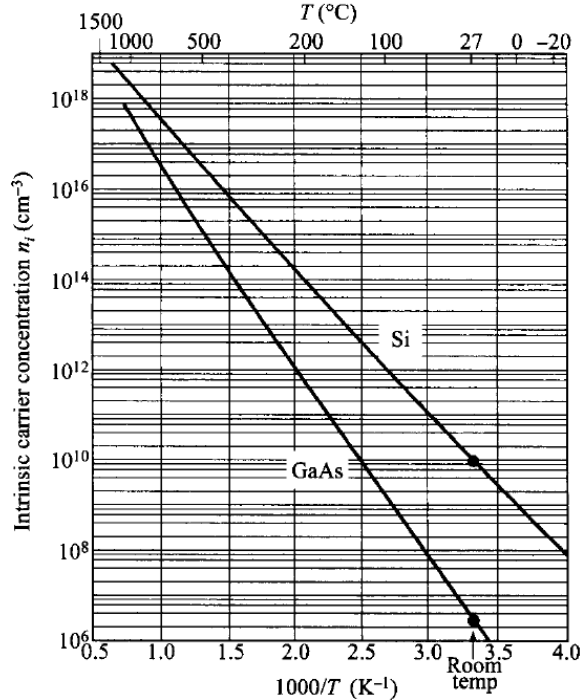


Figura 3.2: Densidade de portadores de cargas para o silício e para o arseneto de gálio intrínsecos em função da temperatura. [18]

Semicondutores que não possuem impurezas ou defeitos na sua rede cristalina são chamados de intrínsecos ou puros, e possuem quantidade de elétrons é exatamente igual a quantidade de buracos, em qualquer temperatura. Exemplos clássicos de semicondutores são o silício (Si) e o germânio (Ge) que possuem largura de *gap* igual a 1,1 eV e 0,66 eV respectivamente [31]. Existem outros semicondutores importantes que são formados a partir de compostos como o arseneto de gálio (GaAs) com *gap* de 1,43eV [31], antimoneto de índio (InSb) com *gap* de 0,18eV [31]. Os semicondutores citados na linha anterior são chamados de III-V,

pois são constituídos por elementos das famílias 3A e 5A respectivamente. Também são exemplos de semicondutores polares, pois suas ligações químicas iônicas formam dipolos, ao contrário do Si ou Ge que possuem caráter apolar.

3.1.1. Dopagem

Um dos fatores mais importantes no desenvolvimento da eletrônica no século XX foi a possibilidade de controlar as propriedades elétricas dos semicondutores mediante, dopagem. A dopagem é a introdução, de forma controlada, de impurezas conhecidas, como átomos ou até moléculas, na rede cristalina dos sólidos. Uma ilustração da dopagem do silício é mostrada na Figura 3.3(a). Semicondutores dopados são chamados de extrínsecos. Do ponto de vista eletrônico, dopar significa induzir estados dentro do *gap* com o objetivo de controlar a densidade e o tipo dos portadores

Quanto a ocupação dos estados induzidos no *gap*, são duas as possibilidades, o caso de estados ocupados, chamados de doadores, que podem eventualmente doar o elétron para a BC. Isto ocasiona um acréscimo na condutividade elétrica do material. A outra possibilidade são os estados desocupados, chamados de aceitadores, pois podem receber elétrons, aumentando o número de buracos da BV. Isto também ocasiona uma melhoria na condutividade do semicondutor. Podemos classificar os estados dopantes de duas formas, rasos ou profundos. Estados profundos são os estados que se encontram próximos ao meio do *gap* e que, portanto necessitam uma energia relativamente alta para que possam ser ionizados. Já os estados rasos são aqueles que se encontram muito próximos dos limites inferior e superior do *gap* de energia. Para esses estados não é necessária muita energia para que ocorra a ionização. Os esquemas nas Figuras 3.3(b) e (c) mostram os estados rasos e profundos no *gap* das bandas. Em semicondutores extrínsecos os números de elétrons e de buracos livres podem ser diferentes, denominando-se então os materiais com dopantes doadores de tipo “n” e os materiais com dopantes aceitadores de tipo “p”. No tipo

n, os elétrons são chamados de portadores majoritários, e os buracos de portadores minoritários [31]. O contrário ocorre no tipo p.

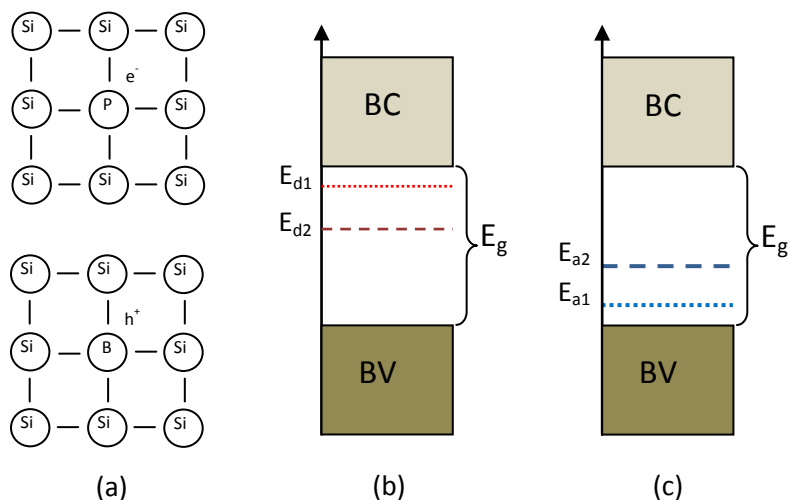


Figura 3.3: Em (a) ilustração mostrando a substituição dos átomos de Si pelos de P(fósforo) e B(boro), em (b) são mostradas as bandas de energia de um semiconductor tipo n, onde surge uma banda de impurezas no gap de energia logo abaixo da BC, os níveis tracejados representam estados profundos no *gap* com energia E_{d2} , e os pontilhados níveis rasos com energia E_{d1} . Em (c) a mesma banda de energia para um semiconductor tipo p, onde E_{a1} representa os estados aceitadores rasos e E_{a2} os estados aceitadores profundos.

Nos semicondutores extrínsecos a energia de Fermi, é controlada pelos dopantes, isto é, se os estados dopantes são do tipo n, a E_f vai se aproximar da BC, e ao contrário para o tipo p. Quando a concentração de dopantes é muito elevada a energia de Fermi se desloca para dentro da banda de valência ou de condução. Tem-se, neste caso, um semiconductor degenerado. Estes semicondutores possuem comportamento muito parecido ao de um metal.

O silício é o mais importante e conhecido dentre os semicondutores, devido a grande abundância na natureza, a facilidade de

dopagem, entre outros. Usualmente encontramos três tipos de dopagem para o silício, a com fósforo (P) e arsênio (As) cujos estados induzidos no *gap* são doadores, com energias de 0,044 eV e 0,049 eV, respectivamente, abaixo do mínimo da BC, e a com boro (B), cujos estados induzidos são aceitadores com energia 0,045eV acima do máximo da BV. Outras impurezas podem induzir também níveis profundos, como o Zn e o Cu [31].

3.2. TRANSPORTE ELETRÔNICO

A produção de dispositivos eletrônicos depende diretamente do entendimento do transporte de cargas de seus componentes. Há diversos mecanismos pelos quais as cargas podem ser transportadas em um sólido ou em uma interface entre sólidos, como difusão, deriva, tunelamento, emissão termiônica, entre outras. Em um metal, o transporte é sempre dominado pelo mecanismo de deriva-difusão, descrito pela lei de Ohm. Já em interfaces metal-semicondutor, podemos encontrar tanto emissão termiônica e difusão, quanto tunelamento quântico. O comportamento dos portadores de cargas em um sólido ou em uma interface em geral é descrito pela equação de Boltzmann [29]. A equação de Boltzmann (EB) resulta de uma abordagem semi-clássica do movimento dos portadores de carga, e é baseada na variação do momento e da energia, de um portador de carga, devido à colisões e espalhamentos no espaço de fase [32].

De um ponto de vista fenomenológico, podemos dizer que a EB descreve o comportamento dos elétrons que se deslocam sofrendo espalhamento por potenciais diversos no sólido. As soluções completas das equações diferenciais de Boltzmann usualmente são obtidas via simulação numérica através de métodos como Monte Carlo [32], ou NEGF (Funções de Green fora do equilíbrio) [33]. Embora relativamente complicadas, algumas aproximações na EB podem ser realizadas para evidenciar o transporte eletrônico em metais. Nos metais pode-se considerar que o tempo médio entre duas colisões sucessivas dos portadores de cargas com potenciais diversos no sólido é independente das perturbações externas. Esta aproximação é chamada de

“aproximação do tempo de relaxação” e dá origem ao que é conhecido com Lei de Ohm [29].

O conceito fundamental da lei de Ohm é que um campo elétrico constante aplicado sobre um material condutor faz com que os elétrons acelerem ao mesmo tempo em que sofrem colisões com os íons, defeitos e impurezas deste material, ocorrendo um equilíbrio entre o ganho e a perda de momento. Então os elétrons em média se movem com velocidades de deriva constantes, implicando em correntes elétricas constantes. Este mecanismo de condução é chamado de deriva. A lei de Ohm é caracterizada pela condutividade elétrica, σ , que mede a facilidade que os portadores têm em responder a perturbações de campos elétricos. Para a aproximação do tempo de relaxação, a condutividade elétrica é dada pela equação [29]

$$\sigma = nq\mu \quad (3.2)$$

onde n é a concentração de portadores de carga, q é a carga do elétron e μ é a mobilidade eletrônica

3.2.1. Densidade de Portadores

A densidade de portadores é a quantidade de elétrons ou buracos, que estão livres para o transporte de cargas, por unidade de volume. Esta grandeza é a principal responsável pela gigantesca diferença na condutividade dos sólidos isolantes e condutores. Variando de aproximadamente $10^{23} / \text{cm}^3$ para metais, até valores próximos a zero para sólidos extremamente isolantes. Para semicondutores usuais como o Si a densidade de portadores intrínsecos é em torno de $10^{10} / \text{cm}^3$ (em 300K) [18, 34], mas pode chegar até $10^{21} / \text{cm}^3$ quando for dopado [18]. A dopagem de semicondutores é o processo dominante no controle das propriedades elétricas dos semicondutores.

No caso de semicondutores dopados, a equação 3.1 mantém o mesmo comportamento, mas a ionização de portadores ocorre para temperaturas bem mais baixas, pois, a energia de ativação dos estados

dopantes é bem menor que a largura energética do *gap*, resultando na equação abaixo

$$n = N_0 e^{-E_a/K_B T} \quad (3.3)$$

onde N_0 é a concentração de impurezas e energia E_a é a energia de ativação dos estados dopantes [18]. É possível que existam diferentes tipos de estados dopantes com diferentes energias de ativação em um mesmo material. Para estes casos deve-se considerar que a densidade de portadores é uma combinação de cada um destes estados, segundo a equação abaixo [35]

$$n = N_{01} e^{-E_{a1}/K_B T} + N_{02} e^{-E_{a2}/K_B T} \quad (3.4)$$

onde E_{a1} e E_{a2} são energias de ativação para diferentes estados dopantes no semiconductor.

Na Figura 3.4 é possível ver tanto o comportamento intrínseco como o extrínseco, mostrando que a ionização dos estados dopantes ocorre para temperaturas muito menores que a ionização dos estados na BV.

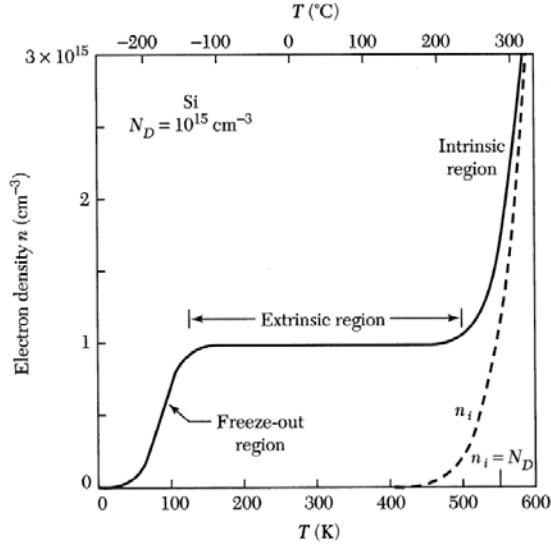


Figura 3.4: Densidade de elétrons portadores de carga para o silício com uma concentração de dopantes de $10^{15}/\text{cm}^3$, mostrando as faixas de temperaturas onde há promoção dos portadores extrínsecos e intrínsecos [36].

3.2.2. Mobilidade

A mobilidade eletrônica é uma grandeza que depende exclusivamente do tempo de relaxação e da massa efetiva dos portadores. Como a princípio a massa efetiva é uma propriedade intrínseca do material, toda e qualquer variação da mobilidade é devida a variações no tempo de relaxação, como é mostrado abaixo

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (3.5)$$

onde τ é o tempo de relaxação e m^* é a massa efetiva.

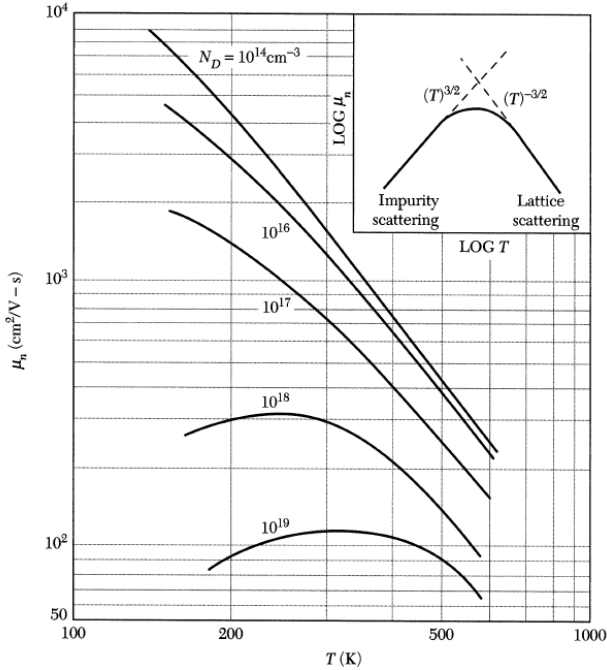


Figura 3.5: Mobilidade do silício em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes tipo n. No *inset* é mostrado o surgimento de um pico devido a diferentes tipos de espalhamento. [36]

Diversos fatores podem fazer com que as cargas sejam espalhadas, reduzindo a mobilidade dos sólidos. Entre os mais freqüentes citam-se: impurezas na rede, fônons e até mesmo outros portadores de carga [32]. Quando uma impureza, defeito ou qualquer outra fonte de espalhamento é introduzido no sólido, acaba por gerar uma perturbação local no potencial cristalino, e é a partir da interação com esta perturbação que os portadores são espalhados. A mobilidade para o silício, com diferentes concentrações de dopantes, em função da temperatura é apresentada na Figura 3.5.

Abaixo são abordados alguns dos principais mecanismos responsáveis pela redução da mobilidade eletrônica dos portadores de cargas em metais e semicondutores:

Fônons Acústicos: Na presença de fônons acústicos, a rede cristalina dos sólidos sofre deformações locais. Estas deformações são responsáveis pelo aparecimento de perturbações no potencial cristalino, fazendo com que as cargas sejam espalhadas. A mobilidade dos portadores sujeitos a este tipo de espalhamento pode ser aproximada pela equação [37]

$$\mu_{FA} = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} q \hbar^4 \rho v_s^2}{m^{*5/2} D_{FA}^2} \cdot (K_B T)^{-3/2} \quad (3.6)$$

onde \hbar é a constante de Planck, D_{FA} é o potencial de deformação, v_s a velocidade do som e ρ a densidade de massa do material.

Fônons Óticos: Nos sólidos polares, fônons óticos promovem o surgimento de dipolos elétricos que, pela interação com os com os portadores de carga, causam o espalhamento. Para temperaturas não muito altas, pode-se aproximar a mobilidade dos portadores que sofrem espalhamento por fônons óticos pela equação abaixo, onde E_0 é um termo que depende da constante dielétrica do material.

$$\mu_{POP} \cong \frac{8}{3(\pi m^*)^{1/2} E_0} (2K_B T)^{1/2} \quad (3.8)$$

Impurezas Ionizadas: Devido às impurezas ionizadas em um semicondutor, interações elétricas do coulombianas fazem com que as cargas sejam atraídas ou repelidas [32]. A mobilidade devido ao espalhamento por impurezas ionizadas é representada pela equação [37]

$$\mu_{II} \cong \frac{64\pi^{\frac{1}{2}} \varepsilon^2}{n_I z^2 q^3 m^{*2}} (2K_B T)^{3/2} \quad (3.9)$$

onde z é o número atômico do material, ε é a constante dielétrica e n_I é a concentração de impurezas.

A mobilidade não é tão dependente da temperatura como a densidade de portadores, mas é fortemente dependente da quantidade de dopantes [29], como pode ser visto na Figura 3.6.

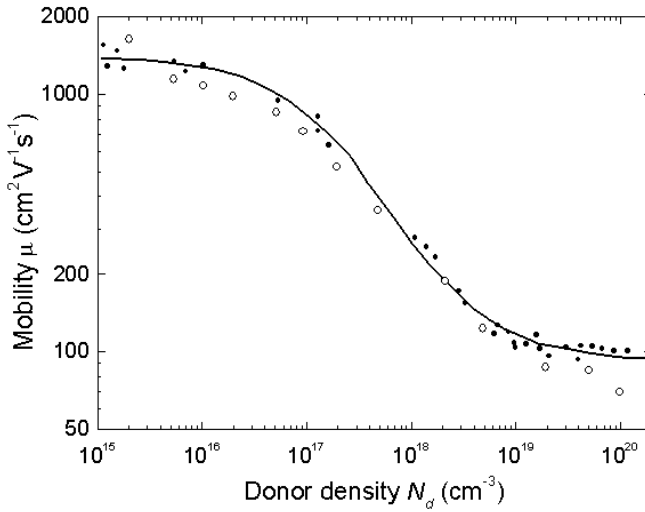


Figura 3.6: Mobilidade do silício tipo n em função da concentração de dopantes doadores. [38]

Impurezas Neutras: Para baixas temperaturas, as impurezas doadoras e aceitadoras não ionizadas se comportam como obstáculos neutros para os elétrons e buracos livres. A mobilidade para esse tipo de espalhamento é praticamente independente da temperatura, e é descrita pela equação [37]

$$\mu_{IN} = \frac{q(m^*/m)}{20a_B \hbar \kappa n_n} \quad (3.10)$$

onde a_B é o raio de Bohr, κ constante dielétrica relativa do material e n_n é a concentração de impurezas neutras.

Fronteira de Grão: Em materiais policristalinos, nas fronteiras entre grãos de diferentes orientações vai existir um potencial devido às diferenças estruturais dessas orientações. Este potencial é responsável pelo espalhamento das cargas. A mobilidade efetiva pode ser obtida a partir do modelo de Seto [39, 40], e é dada pela equação abaixo, na qual L é o tamanho médio de grão e E_B é potencial de fronteira de grão.

$$\mu_{FG} = Lq \left(\frac{1}{2\pi m^*} \right)^{1/2} (K_B T)^{-1/2} e^{-\frac{E_B}{K_B T}} \quad (3.11)$$

Entre-vales: Esse é outro tipo de espalhamento por fônons. Devido às leis de conservação, as interações dos portadores de carga com fônons de alta energia (Próximos a zona de Brillouin) devem ser consideradas aparte. Este é o espalhamento por fônons no entre-vale, sendo descrito aproximadamente pela equação

$$\mu_{EV} = \frac{\sqrt{2\pi} q \hbar^2 C(\omega_{fônons})}{D_{ij}} (K_B T)^{-5/2} \quad (3.12)$$

onde $C(\omega_{fônons})$ é uma constante que depende da energia dos fônons e D_{ij} é o potencial de deformação por fônons no entre-vale. Esse tipo de espalhamento ocorre pela absorção de fônons com alta energia perto da zona de Brillouin, fazendo com que o transporte ocorra em diferentes direções cristalinas [37].

Outros: Ainda há outras formas de espalhamento, como em ligas metálicas [37], onde as cargas são espalhadas por diferenças de potenciais entre os compostos da liga. Também podem ocorrer em interfaces e superfícies [32]. A interação entre elétrons também é um grande fator responsável pelo espalhamento de cargas [32].

3.2.3. Efeito Hall

Quando um campo magnético e um elétrico são aplicados simultaneamente, perpendiculares um ao outro, os elétrons que são

acelerados, em vez de sofrerem trajetórias retilíneas, passam a sofrer trajetórias ciclotônicas. Isto faz com que a concentração de elétrons em um dos lados do sólido fique maior que no outro. Surge então um campo elétrico perpendicular ao campo elétrico aplicado e perpendicular ao campo magnético, esse fenômeno é chamado de efeito Hall [30]. Através da aproximação de tempo de relaxação é possível determinar qual será este campo elétrico induzido no sólido. O campo elétrico Hall é dado por

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{J}_a \cdot \vec{B} \cdot R_H \quad (3.13)$$

onde o R_H é o coeficiente Hall, B é o campo magnético e \vec{J}_a a densidade de corrente aplicada.

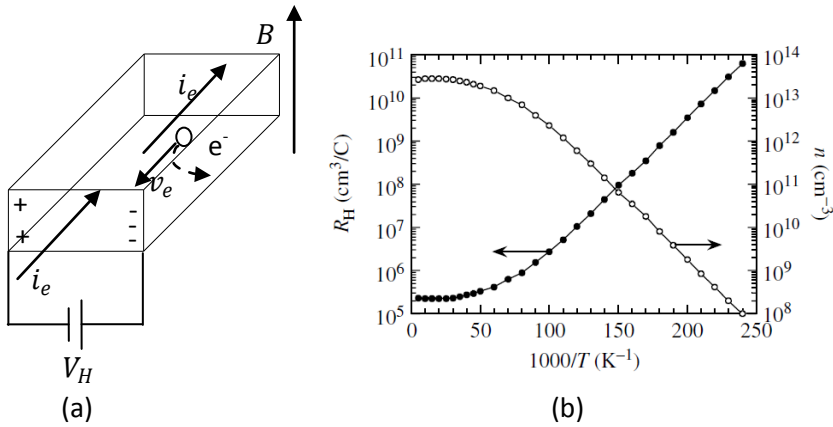


Figura 3.7: Em (a) esquema ilustrativo para o efeito Hall em um semiconductor tipo n e em (b) coeficiente Hall e densidade de portadores Hall em função do inverso da temperatura para o GaAs. [15]

O coeficiente Hall pode ser obtido através da medida da queda de tensão perpendicular aos campos elétrico e magnético aplicados, como é ilustrado na Figura 3.7(a) e então é calculado pela equação 3.13. Uma curva do coeficiente Hall em função da temperatura pode ser observada na Figura 3.7(b) para o GaAs. Esse coeficiente é proporcional ao inverso da densidade de portadores Hall. A densidade de portadores

Hall é o número de portadores majoritários menos o número de portadores minoritários [31], e é dada pela expressão

$$\frac{n_H}{r} = \frac{\vec{J}_a \cdot \vec{B} \cdot d}{|q| \cdot V_H} \quad (3.14)$$

Onde d é a distância entre os dois eletrodos que medem a tensão Hall e r é uma constante de correção que depende exclusivamente dos mecanismos de espalhamento. A constante de correção para espalhamento por impurezas neutras é $r = 1$ e para espalhamento por impurezas ionizadas é $r = 1,93$ [15, 41]. Esta constante é chamada de fator de espalhamento e os valores usuais variam entre 1 e 2. A expressão dada pela equação 3.14 é válida somente para campos magnéticos altos. Quando baixos campos magnéticos são aplicados deve-se considerar a diferença entre a mobilidade dos elétrons e dos buracos, e então o coeficiente Hall toma a forma da equação

$$R_H = \frac{(p - b^2 n)}{q(p + bn)^2} \quad (3.15)$$

Onde b é a razão entre a mobilidade dos elétrons e a dos buracos [15, 37].

Outra importante grandeza que é possível obter a partir do efeito Hall é a mobilidade Hall, μ_H , definida como o produto do fator de espalhamento, r , com a mobilidade eletrônica dos portadores majoritários. Normalmente μ_H pode ser considerada igual à mobilidade eletrônica e pode ser calculada a partir do coeficiente Hall, utilizando a equação

$$\mu_H = |R_H| \cdot \sigma \quad (3.16)$$

Um grande problema quanto à utilização do efeito Hall para determinação das propriedades eletrônicas dos semicondutores é o fenômeno de compensação. Este fenômeno é referente à criação de alguns estados com ocupação contrária aos esperados pela dopagem [42], e fazendo com que a razão de portadores minoritários e

majoritários se aproxime de um, conseqüentemente, causando erros no cálculo do coeficiente Hall. O fenômeno de compensação também é responsável por diversas complicações na preparação de diodos e junções pn [42].

O coeficiente Hall é fortemente determinado por fatores geométricos. Entre as estruturas mais utilizadas para as medidas experimentais do R_H , destacam-se as apresentadas na Figura 3.8. Para cada uma destas estruturas, é necessário levar em consideração os fatores de correção da geometria, para que os valores medidos se aproximem ao máximo dos valores reais [14, 16]. O efeito Hall é considerado o principal meio de caracterização da densidade de portadores de cargas, e também de outras propriedades de transporte em semicondutores. Formas alternativas de medidas Hall foram desenvolvidas, como a utilização de micro eletrodos, de forma a medir o coeficiente Hall em regiões muito localizadas [43], ou a utilização de junções semicondutoras para medir a densidade de portadores na região de cargas na superfície [17]. Atualmente existem novas técnicas para o estudo dos defeitos e das propriedades de transporte dos semicondutores, como DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) [14, 15], e até mesmo medidas de efeito Hall por meios óticos [44].

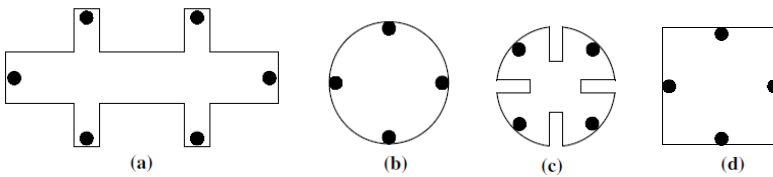


Figura 3.8: Geometrias usuais para a realização de medidas elétricas em filmes finos. Em a) geometria tipo ponte, b) e c) simétricas circulares e em d) simétrica quadrada [15].

3.2.4. Magnetorresistência

Magnetorresistência (MR) é a variação da resistência de um material quando submetido a um campo magnético variável. A MR pode ocorrer diversos motivos, como a mudança da trajetória dos portadores devido a forças ciclotrônicas, pelo acoplamento spin-órbita, ou até mesmo pelo espalhamento de cargas em interfaces com diferentes orientações magnéticas. A forma mais usual de MR é a chamada de ordinária, que é devida às trajetórias ciclotrônicas dos portadores. Neste caso, o aumento da resistividade é proporcional ao quadrado da mobilidade e do campo magnético. Deste modo, as curvas de MR vão ter comportamento parabólico, não importando a direção do campo magnético em relação à corrente aplicada, como na Figura 3.9(a) [45]. Outra possibilidade é a AMR, magnetorresistência anisotrópica, devido ao espalhamento de portadores pela interação spin-órbita. Desta forma, durante a inversão da magnetização, a interação pode aumentar caso o campo magnético fique transversal a corrente, ou diminuir caso o campo fique paralelo a corrente [45]. O comportamento da curva de AMR é mostrado na Figura 3.9(b). Ainda outra forma de MR é a gigante (GMR), que é devido ao espalhamento dos portadores de carga polarizados em spin, em interfaces com magnetização contrária. Nesta forma de MR não importa a direção do campo magnético em relação à direção da corrente aplicada. A Figura 3.9(c) mostra como devem ser as curvas para a GMR em função do campo magnético [45].

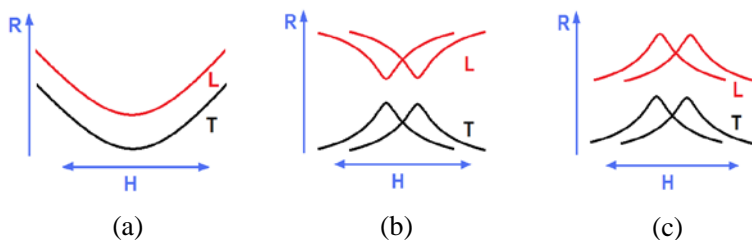


Figura 3.9: Três principais tipos de magnetorresistência, em (a) MR do tipo ordinária, devido a trajetória ciclotrônica dos portadores, em (b) MR do tipo anisotrópica, devido a interação spin-órbita dos portadores, geralmente presente em materiais ferromagnéticos. E por último em (c) do tipo gigante, devido ao

espalhamento dos portadores polarizados em spin por um meio de magnetização diferente.

3.2.5. Junção pn

A junção pn é a junção de um semiconductor com dopagem tipo p com outro semiconductor com dopagem tipo n. Antes de haver o contato entre os dois, ambos estão em equilíbrio, um com excesso de buracos (tipo p) e outro com excesso de elétrons (tipo n). Quando entram em contato, os níveis de Fermi vão se igualar para manter o equilíbrio eletroquímico. Para isto os elétrons do semiconductor tipo n vão difundir para o tipo p e os buracos vão difundir do tipo p para o tipo n, fazendo com que apareça um campo elétrico na interface [18, 30, 31, 46], como é ilustrado na Figura 3.10(a).

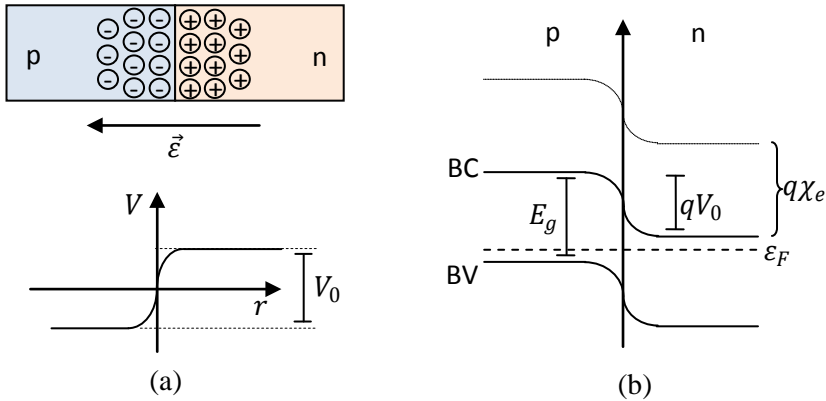


Figura 3.10: Em (a) de superior mostrando o excesso de elétrons no material tipo p e o excesso de buracos no tipo n, formando um campo elétrico $\vec{\epsilon}$. Em baixo a queda de potencial na interface. Em (b) o diagrama de bandas que mostra a barreira de energia qV_0 na interface devido a junção.

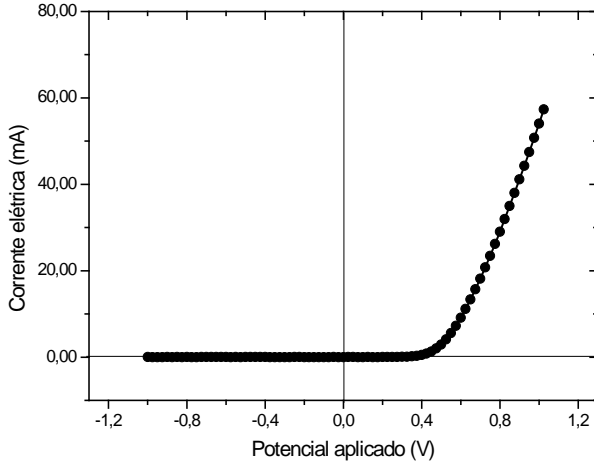


Figura 3.11: Curva IV para um diodo comercial (SK4F302) mostrando a forte assimetria em relação ao potencial aplicado, característica de contatos retificadores.

O transporte de carga nesta interface é basicamente por difusão de portadores minoritários [46]. A existência de uma barreira de potencial na interface faz com que a densidade de corrente fique assimétrica com relação à tensão aplicada, como pode ser visto na Figura 3.11. O comportamento da densidade de corrente é descrito pela equação abaixo [18]

$$J = J_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (3.17)$$

Onde V é o potencial aplicado no lado p em relação ao lado n e J_0 é corrente de saturação, dada por contribuições dos elétrons e dos buracos. A expressão para a corrente de saturação é [18]

$$J_0 = \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} + \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A} \quad (3.18)$$

onde D_p e D_n são os coeficientes de difusão para semiconductor tipo p e n respectivamente, n_i é a concentração de portadores intrínsecos, N_D e N_A são as concentrações de impurezas doadoras e aceitadoras respectivamente e L_p e L_n são os comprimentos de difusão para semiconductor tipo p e n respectivamente.

Ainda é possível considerar outros mecanismos de transporte na junção. Para isto, adiciona-se na equação 3.17 o termo η chamado fator de idealidade [18].

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{\eta k_B T}} - 1 \right) \quad (3.19)$$

O fator de idealidade indica o principal mecanismo de transporte na junção, sendo $\eta = 1$ transporte dominante por difusão, $\eta = 2$ transporte por recombinação. Para valores maiores de η , outros mecanismos devem ser considerados. Junções pn apresentam comportamento chamado de retificador, isto porque, para tensões negativas (p em relação ao lado n), o dispositivo vai apresentar uma resistência gigante, e a polarização elétrica é chamada de polarização reversa. No entanto, para potenciais positivos, a resistência diminui exponencialmente, aumentando a corrente, chamando-se neste caso de polarização direta.

3.2.6. Heterojunções

Chamamos de heterojunções as junções entre dois semicondutores diferentes, ou mesmo entre metais e semicondutores [31]. Em uma interface, a energia de vácuo (energia para que os elétrons se tornem livres do material), dos dois lados devem ser a mesma (deve variar continuamente na interface). Dessa forma, propriedades como a função trabalho Φ_e e a afinidade eletrônica χ_e , se tornam muito importantes para a determinação da estrutura eletrônica dessas estruturas. As descontinuidades nas BV e BC são dadas pelas expressões [31]

$$\Delta E_{BC} = q(\chi_{e1} - \chi_{e2}) \text{ e } \Delta E_{BV} = \Delta E_g - \Delta E_{BC} \quad (3.20)$$

onde ΔE_g é a diferença entre os *gap* de energia dos dois semicondutores e χ_{e1} e χ_{e2} as afinidades eletrônicas dos semicondutores.

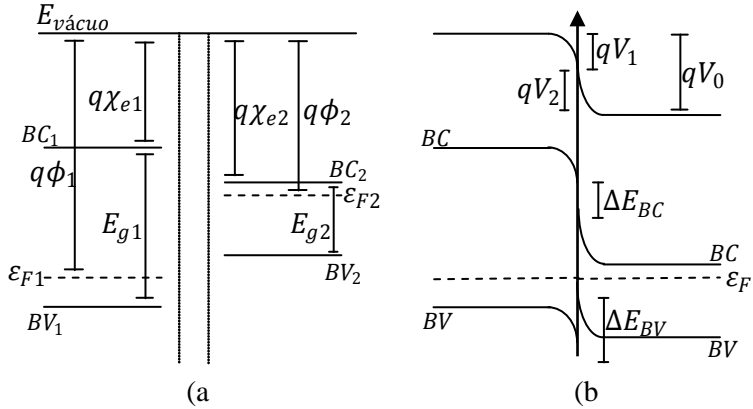


Figura 3.12: Esquema de bandas para os dois semicondutores separados em (a) e em (b) o equilíbrio eletroquímico após realizada a junção, mostrando o emparelhamento do nível de Fermi e a conseqüente formação da barreira de potencial V_0 .

Um esquema mostrando a junção pode ser observado na Figura 3.12, em (a) é mostrada a situação antes do contato e em (b) o equilíbrio termodinâmico após o contato.

Quando a junção é constituída por um semicondutor e um metal, é chamada de junção Schottky. Com o emparelhamento dos níveis de Fermi, vai surgir uma barreira na interface metal-semicondutor, que leva o nome de barreira Schottky (Figura 3.13) [18, 31]. Através do modelo de Mott-Schottky [18, 47] é possível estimar a altura teórica desta barreira. Há dois tipos de barreiras, a tipo n e a tipo p, formadas nas interfaces entre metais e semicondutores tipo n e tipo p respectivamente (Figura 3.13(a) e (b)). A barreira tipo n ocorre quando a $\Phi_m > \Phi_{SCn}$ e a tipo p quando $\Phi_m < \Phi_{SCp}$. Quando o comportamento for contrário, isto é, $\Phi_m < \Phi_{SCn}$ e $\Phi_m > \Phi_{SCp}$ não ocorre a formação de barreira Schottky [47].

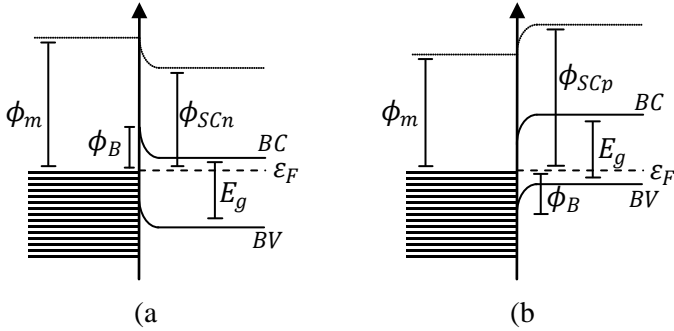


Figura 3.13: Esquema mostrando a formação da barreira Schottky, em semicondutores do (a) tipo n, quando $\Phi_m > \Phi_{SCn}$ e em do (b) tipo p, quando $\Phi_m < \Phi_{SCp}$.

O transporte elétrico desta junção Schottky é similar ao das junções pn, i.e., retificador. Quando não há presença de barreira a junção tem comportamento elétrico ôhmico [18]. O transporte nestas interfaces é basicamente devido a três processos, por difusão, por tunelamento, e o mais importante, por emissão termiônica. Este último que consiste na emissão de elétrons ou buracos através da barreira devido a energia térmica. A densidade de corrente que flui através de uma junção Schottky é dada pela expressão [18, 31].

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (3.21)$$

Note que é a mesma expressão da corrente que flui por uma junção pn, a diferença vem do termo J_0 , que em uma junção Schottky é dado pela equação 3.22 [18].

$$J_0 = A^{**} T^2 e^{-\frac{q \Phi_{Bar}}{k_B T}} \quad (3.22)$$

Onde o termo A^{**} é a constante de Richardson, e Φ_{Bar} é a altura da barreira Schottky.

3.2.7. Transporte por hopping

Hopping é um processo de transporte de cargas que ocorre em materiais semicondutores e isolantes que possuam grande quantidade de impurezas e defeitos. Usualmente este processo só é considerável em baixas temperaturas, isto ocorre porque nestas temperaturas os portadores de cargas geralmente estão presos em poços de potenciais (estados criados pelos defeitos e impurezas) [48]. Assim existe uma probabilidade reduzida de que estes portadores escapem dos poços e se movimentem pelo cristal até encontrarem outros poços, onde ficam presos novamente. A condutividade elétrica do material devido ao transporte por *hopping* é proporcional a essa probabilidade, a qual é dada por uma exponencial do inverso da temperatura, equação abaixo [48].

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_T}{k_B T}} \quad (3.23)$$

Onde E_T é a energia dos poços de potenciais. O transporte por *hopping* só será notável quando o transporte de portadores nas bandas de condução e valência não forem apreciáveis. Esta forma de *hopping* é chamada de NNH (*nearest neighbor hopping*) [49], isso por que os portadores são transportados entre impurezas e defeitos vizinhos.

Outro mecanismo de transporte por *hopping* é o chamado de VRH (*variable range hopping*), ocorrendo em temperaturas muito próximas de zero, ou em materiais cujas funções de onda dos portadores de cargas são muito localizadas [50]. Nestes casos a energia disponível é muito pequena para que os portadores “saltem” para os poços mais próximos. Assim os portadores são lançados para os estados em que a menor quantidade de energia é necessária, que podem não ser os vizinhos mais próximos, como fica claro na Figura 3.14. Os “saltos” ocorrem através do processo de tunelamento ou através da absorção de fônons [48, 51].

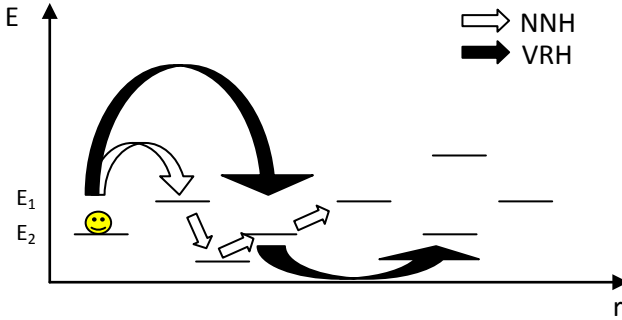


Figura 3.14: O esquema mostra a diferença entre os dois tipos fundamentais de *hopping*, NNH (*nearest neighbor hopping*) e VRH (*variable range hopping*). Para o NNH (setas brancas), os portadores “saltam” para os níveis mais próximos, não necessariamente com mesma a energia. Para o VRH (setas pretas) também é chamado de *hopping* de longo alcance, os portadores tunelam para níveis com mesma energia.

Devido a fato de necessitar da interação com fônons para que o transporte ocorra, esse tipo de condução é chamada de polarônica. O comportamento da condutividade para o modelo de VRH é expresso pela expressão

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha} \quad (3.24)$$

Onde σ_0 é uma constante e T_0 é um parâmetro que depende da densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ e também depende do comprimento de localização dos estados portadores de carga λ_L [52]. O Expoente α é devido a dois diferentes tipos de *hopping*, para $\alpha = 1/4$, o transporte é do tipo VRH-Mott [53-55] e ocorre em semicondutores dopados em temperaturas muito baixas, e também em materiais muito desordenados [56], como isolantes de Anderson. Entretanto para $\alpha = 1/2$, o transporte é do tipo VRH-ES (Efros-Shklovskii) [53-55], e ocorre para sólidos que possuem um *gap* coulombiano [54, 55], como isolantes de Mott.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nessa seção serão apresentados os métodos utilizados para a preparação das amostras de Si-n/p e de Cu_2O , para a caracterização elétrica.

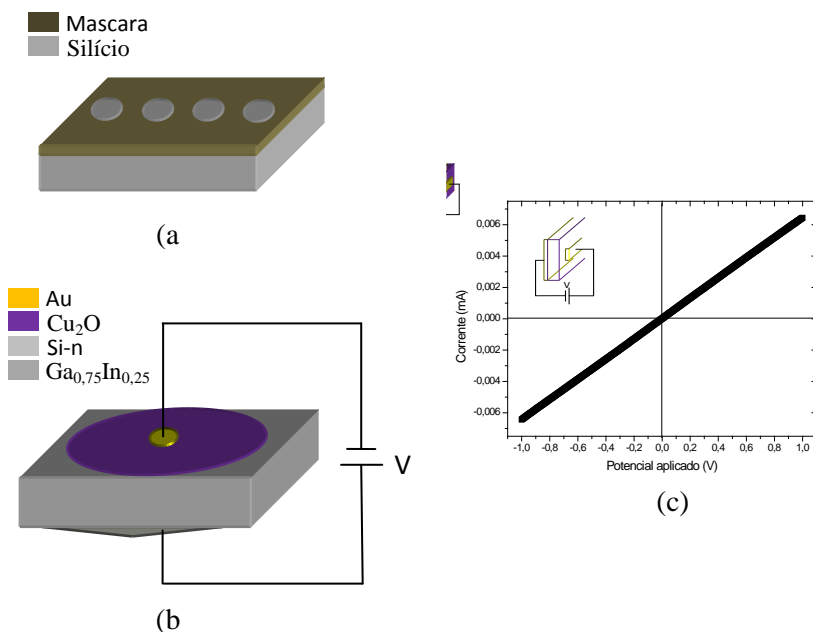
4.1.1. Si-n/p

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de laminas de silício dopadas, com espessura de $650\text{ }\mu\text{m}$ e monocristalinas. As resistividades informadas pelos fabricantes (Encompass Materials Group) são de 6-9 Ωcm para o silício tipo n (dopado com Fósforo) e 4-6 Ωcm para o tipo p (dopada com Boro). As amostras foram cortadas em quadrados de 1 cm^2 e depois submetidas a ataque químico em ácido fluorídrico diluído (5%) para que todo o óxido nativo seja removido. O ataque químico foi realizado com uma máscara para que ocorresse apenas nas regiões dos contatos elétricos, como mostrado na Figura 4.1(a). Sobre as regiões expostas pela máscara foi utilizada uma liga de gálio e índio (75/25) para garantir a formação de contatos com comportamento ôhmico (resistivo) com o semicondutor silício. A liga de $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$ é produzida misturando-se pequenas porções dos componentes em um recipiente, respeitando a proporção de massas, e depois submetido por alguns minutos a um banho térmico com temperatura de 50 a 80 $^{\circ}\text{C}$, para que os componentes se misturem, formando a liga. Esta liga é líquida a temperatura ambiente, e é depositada no silício com o auxílio de um algodão, para evitar qualquer dano na amostra. No interior do criostato, o contato entre o $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$ e o sistema de medida é realizado através de uma ponta fina de tungstênio.

4.1.2. Eletrodeposição de Cu_2O

As amostras de Cu_2O são filmes finos produzidos através da técnica de eletrodeposição potenciostática [19], em substratos de Si-n. Utilizando um eletrólito composto por, 0,4 M de sulfato de cobre (II)

CuSO_4 , 3 M de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e 5 M de hidróxido de sódio (NaOH), cujo pH é 10,0. A deposição ocorre em potencial de -0,5 V e temperatura de 26 °C. Os potenciais são medidos em relação a um eletrodo de referencia de calomelano saturado (SCE). A carga eletrodepositada é de aproximadamente 300 mC, equivalente a uma espessura nominal de 750 nm [57]. Estes filmes finos já foram caracterizados estruturalmente [57], mostrando uma estrutura policristalina com direção preferencial no plano (200). Para a realização das medidas elétricas também foram utilizados contatos de Au (ouro) com área aproximada de $0,01 \text{ cm}^2$ e espessura de 100 nm, evaporados sobre os filmes de Cu_2O , formando a estrutura ilustrada na Figura 4.1(b).



O contato de Au evaporado sobre Cu_2O tem comportamento ôhmico, como pode ser observado na Figura 4.1(c). Novamente a ponta rígida de W faz o contato entre o Au e sistema de medida, o outro contato é realizado no silício por intermédio da liga de $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$, como explicado na seção anterior.

4.2. DETERMINAÇÃO DA RESISTIVIDADE

As medidas de resistividade para as amostras de silício tipo n e p foram realizadas através do método de 4-pontas. No entanto, para as amostras de Cu_2O , a resistividade foi determinada através de curvas de diodo, pelo método sugerido por Cheung e co-autores, [58].

A teoria por traz do método de 4-pontas é simples e consiste em utilizar quatro eletrodos dispostos sobre a superfície da amostra. Na Figura 4.2(a) é mostrado um arranjo linear de quatro. Entre os contatos A e D é aplicada uma corrente elétrica, e entre os contatos B e C é realizada a medida da queda de tensão, a qual é proporcional à distância \overline{BC} e também à corrente aplicada [14, 15]. Esse método é extremamente eficiente para a realização das medidas de resistividade, pois se pode desprezar as resistências de contato, tanto em filmes finos quanto em amostras espessas. Isto porque a resistência de entrada dos voltímetros pode ser considerada infinita, de modo que não haverá fluxo de corrente através dos contatos B e C, e conseqüentemente não haverá quedas de tensão devidas às resistências de contato. Contudo, os filmes finos não devem possuir resistência maior que $10^9 \Omega$, caso contrário a medida da queda de tensão fica comprometida, pois os multímetros convencionais têm a *resistência de entrada* por volta de $10^{10} \Omega$. Neste caso podem ocorrer perdas de corrente para o próprio instrumento de medida. Para a utilização do método de 4-pontas em casos de filmes finos, uma consideração a mais deve ser tomada, a de que o substrato deve possuir resistividade muito maior que a dos filmes finos, para que seja considerado que a corrente flui apenas na camada de interesse.

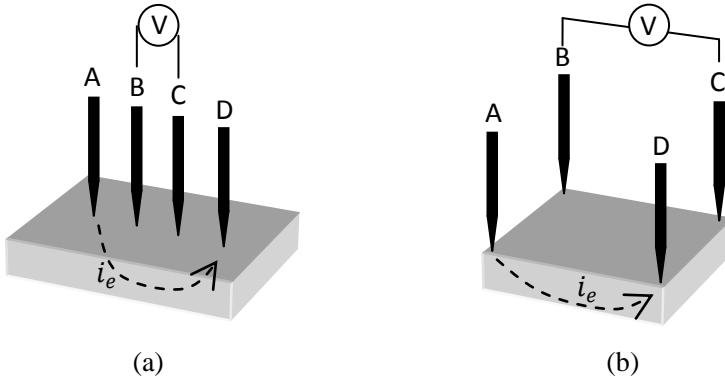


Figura 4.2: Esquema mostrando o método de 4-pontas, em a) eletrodos lineares e em b) eletrodos paralelos.

O método não é restrito a geometrias lineares como mostrado na Figura 4.2(a). Outras geometrias podem ser utilizadas, desde que respeitem certas simetrias [15, 32], como ilustrado na Figura 4.2(b). Para geometrias aleatórias o método também funciona e é chamado de método de van der Pauw [16, 32]. Para cada um destes casos, um fator geométrico diferente deve ser levado em consideração. Alguns destes fatores podem ser encontrados nas referências [14, 15]. As resistividades dos filmes são facilmente obtidas através das resistências entre os contatos B e C (R_{4p}) e do fator geométrico. Este fator no caso de eletrodos lineares é dado pela razão entre a área (A) pela qual a corrente atravessa e a distância entre os contatos B e C (\overline{BC}). A expressão abaixo, mostra como calcular a resistividade [14]

$$\rho = R_{4p} \cdot \frac{A}{\overline{BC}} \quad (4.1)$$

Para os filmes finos de Cu_2O , a utilização do método de 4-pontas não é possível, isto porque as resistências destes filmes são ordens de grandeza superiores as apresentadas pelos substratos de silício tipo n. Também são maiores que a resistência de contato entre os dois materiais. Portanto, os elétrons seriam transportados pelo substrato de silício e não pelo depósito de Cu_2O , como ilustrado na Figura 4.3(a).

Assim sendo, é necessário empregar um método alternativo para calcular a resistência do Cu_2O . Um método para calcular resistividade, a partir de curvas de diodo, desenvolvido por Cheung e co-autores, [58], e que vem sendo usado em uma série de trabalhos [15, 59, 60], foi utilizado para o cálculo da resistência dos filmes de Cu_2O . Neste método a estrutura vertical do dispositivo, formada pelos contatos elétricos, substratos e o filmes fino eletrodepositado, é considerada como um circuito em série de resistências, como é representado na Figura 4.3(b). Este circuito em série, é composto por quatro resistências referentes ao substrato de silício n (R_{Sin}), ao filme fino de Cu_2O (R_{Cu2O}), a interface (R_{int}) e a fatores diversos (R_{outros}), de tal modo que a resistência total é dada pela expressão

$$\frac{\partial V}{\partial i} = R_{int} \quad (4.2)$$

A resistência R_{outros} representa basicamente as resistências dos contatos elétricos. A resistência da interface é obtida a partir do comportamento retificador da interface, e é descrita pela equação abaixo [18, 58].

$$R_{int} = R_0 e^{\frac{q[V - (R_{Cu2O} + R_{Sin} + R_{outros})i]}{\eta K_B T}} \quad (4.3)$$

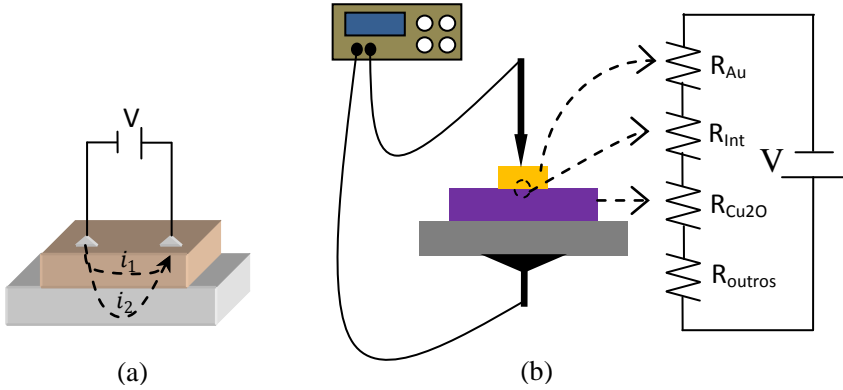


Figura 4.3: Em a) esquema mostra as trajetórias possíveis que a corrente pode percorrer nas estruturas de filmes finos depositados em substratos condutores ou semicondutores. Na Figura b) é mostrado o circuito equivalente para o cálculo da resistência através da curva de diodo.

A corrente que atravessa o circuito é obtida integrando-se a equação 4.2. Pode-se aproximar a soma de R_{Cu_2O} , R_{Sin} e R_{outros} , por R_{Cu_2O} , isto porque a resistência do filme fino de Cu_2O é muito maior que a do substrato e a dos contatos elétricos. Então a corrente elétrica na estrutura será

$$i(V) = i_0 \left(e^{\frac{q(V - iR_{Cu_2O})}{\eta K_B T}} \right) \quad (4.4)$$

Na equação 4.4, foi tomado o limite de $V \gg 3K_B T/q$, isto para que possam ser desprezados termos constantes [18, 58]. A equação 4.4 também pode ser escrita como [58]

$$\frac{\partial V}{\partial \ln(i)} = iR_{Cu_2O} + \frac{\eta K_B T}{q} \quad (4.5)$$

Assim, as resistências dos filmes finos de Cu_2O podem ser encontradas a partir do coeficiente angular das curvas de $\frac{\partial V}{\partial \ln(i)}$ pela corrente elétrica i [58, 59], conforme é exemplificado na Figura 4.4. Cuidados devem ser

tomados quando os potenciais aplicados são muito elevados, pois diferentes mecanismos de transporte podem atuar no Cu_2O , atrelando erros na determinação da resistência da estrutura [28].

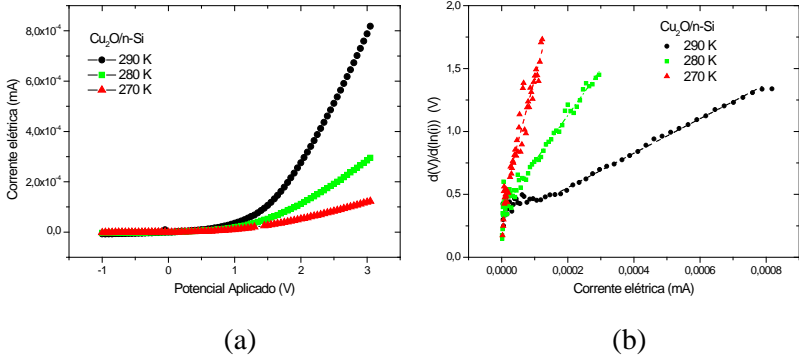


Figura 4.4: Determinação da resistência elétrica pelo método de Cheung para a estrutura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Si}$. Em a) curva IV característica de diodo. Em b) curvas de $dV/d(\ln i)$ por i , para a obtenção da resistência pelo coeficiente angular.

O cálculo da resistividade a partir da resistência do Cu_2O é realizado pela equação

$$\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{r_{\text{Au}} r_{\text{Si}}}{t} \pi R_{\text{Cu}_2\text{O}} \quad (4.6)$$

onde r_{Au} é o raio do contato de ouro, r_{Si} é o raio do contato com o silício e t é a espessura do filme fino. Essa expressão é obtida integrando-se a densidade de corrente que atravessa a amostra. A arquitetura do cálculo é mostrada na Figura 4.5.

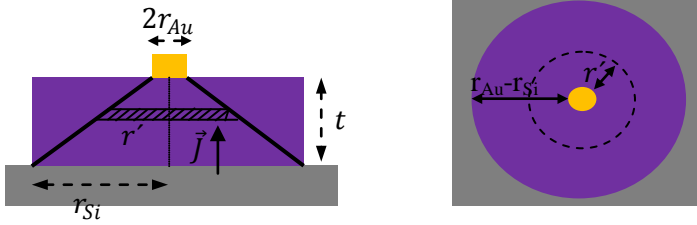


Figura 4.5: Esquema ilustrando o cálculo da resistência do filme fino de Cu_2O (■), com os contatos de Au (■) cujo raio é r_{Au} e com o contato de Si (■) cujo raio é r_{Si} .

A densidade de corrente injetada pelos contatos, e que atravessa o filme de Cu_2O , e o campo elétrico sobre amostra são dados pelas equações

$$J_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{i}{\pi \cdot r'^2} \quad . \quad (4.7)$$

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{i \cdot \rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\pi \cdot r'^2} \quad .$$

onde i é a corrente que atravessa o filme de Cu_2O e r' é o raio do cone mostrado na Figura 4.5. O campo elétrico foi obtido através lei de Ohm microscópica [29]. A queda de tensão, ao longo do eixo vertical do filme, é encontrada integrando o campo elétrico, que resulta em

$$\Delta V = i \int_0^t \frac{\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\pi \cdot r'^2} dt = i \left(\frac{t \cdot \rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\pi \cdot r_{Au} \cdot r_{Si}} \right) = i \cdot R_{\text{Cu}_2\text{O}} \quad (4.8)$$

Como os contatos formam uma estrutura cônica, o raio r' do cone pode ser relacionado diretamente com a espessura t . Então invertendo esta equação obtemos a expressão da equação 4.6. Este método de calcular a resistência é análogo a considerarmos que o filme de Cu_2O é composto por camadas infinitesimais com espessuras δt , área $A(t)$ e resistências δR , de forma que somando as contribuições de cada camada obtemos a resistência da estrutura.

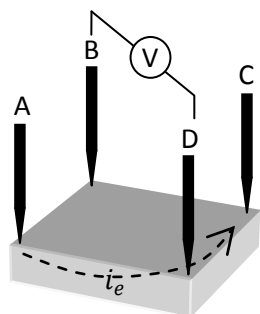
4.3. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE HALL

A obtenção do coeficiente Hall foi através da medida da tensão Hall entre dois contatos perpendiculares ao campo magnético (B) e a corrente aplicada (i), como ilustrado na Figura 4.6(a). Novamente, aparecem as limitações comentadas no método de 4-pontas, como a resistência da amostra que deve ser menor que a de entrada do voltímetro, e nos casos de filmes finos, menor que a dos substratos utilizados. A queda de tensão Hall em um material, para uma corrente aplicada “ i ” é dada por

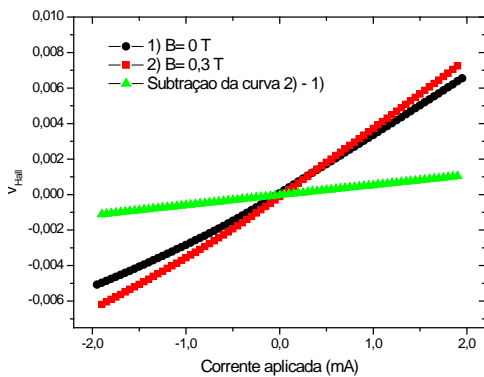
$$V_H = \Gamma B R_H i \quad (4.9)$$

onde Γ é o fator geométrico, que varia conforme a geometria utilizada. Para o caso de filmes muito espessos, Γ é dado pela razão entre a distância dos eletrodos Hall e a área atravessada pela corrente [36]. Entretanto, para filmes finos, Γ é o inverso da espessura [15, 32]. A partir da equação 4.9 é possível obter o coeficiente Hall e então com a equação 3.14 pode-se calcular a densidade de portadores e a mobilidade Hall.

Uma correção deve ser realizada a fim de se obter melhores resultados para o coeficiente Hall. Para isto basta subtrair a reta $V_H(i, B)$ obtida para um campo magnético B , pela reta, $V_H(i, 0)$, obtida para o campo magnético zero ($B=0$) [32]. Desta forma são eliminados os defeitos que surgem devido a assimetria dos contatos, ou seja quedas de potencial cuja origem não é relacionada com ao efeito Hall. Esse tratamento de dados é exemplificado na Figura 4.6(b), onde é possível notar que a assimetria dos contatos contribui significativamente para a tensão medida, justificando esta etapa de análise de dados.



(a)



(b)

Figura 4.6: (a) Geometria utilizada para a realização das medidas de tensão Hall (campo magnético B é perpendicular a superfície da amostra). (b) Gráfico da tensões medidas para campo magnético de 0,3 T (vermelha) e de 0 T (preta), e da tensão Hall (verde), obtida pela subtração entre as duas curvas [$V_H(0,3T) = V(0,3T) - V(0T)$].

4.4. SISTEMA DE MEDIDAS ELÉTRICAS E MAGNETOELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Nesta seção é apresentado o sistema de medidas elétricas e magnetoelétricas em função da temperatura, que consiste de um criostato de 10 K fabricado pela empresa Janis R. C. Inc.. Será dada ênfase para a descrição do funcionamento básico do criostato, até a confecção dos softwares de controle e aquisição de dados.

4.4.1. Funcionamento do criostato

Para a caracterização de materiais em função da temperatura é necessária a utilização de instrumentos chamados de “criostatos”. Criostato é um equipamento cuja função é retirar calor de uma fonte quente e jogá-lo em uma fonte fria, conseqüentemente diminuindo a temperatura da fonte quente. Existem dois tipos fundamentais de criostatos, os de ciclo aberto e os de ciclo fechado. Os criostatos de ciclo aberto têm o funcionamento simples, consiste em um reservatório com algum líquido ou gás em baixa temperatura, normalmente He, O ou N, que está em contato com o sistema que se deseja resfriar. Criostatos de ciclo aberto são produzidos com materiais com baixa condutividade térmica e altos calores específicos, de forma a reduzir a troca de calor com o ambiente. Já os contatos entre o reservatório e o sistema são produzidos por materiais com alta condutividade térmica, para que assim a troca de calor seja máxima. Para todos os tipos de criostato é indispensável a utilização de bombas de vácuo, pois com pressões ambiente é impossível alcançar baixas temperaturas.

O outro tipo de criostatos são os de ciclo fechado, que possuem um funcionamento totalmente diferente do anterior, pois não se baseia no equilíbrio térmico entre dois reservatórios, mas sim em ciclos termodinâmicos com o objetivo de retirar trabalho da fonte quente. Criostatos de ciclo fechado têm a vantagem de não precisarem de grandes reservatórios de líquidos em baixas temperaturas, se tornando muito mais viáveis economicamente. Contudo, estes equipamentos têm

uma engenharia muito mais complexa do que simples reservatórios térmicos. Entre os muitos tipos de criostatos de ciclos fechados estão os com ciclos de Stirling, Gifford-McMahon e Tubo Pulsado [61]. Neste trabalho foi utilizado um criostato com Ciclo G-M ou de Gifford-McMahon.

Os Criostatos de ciclo G-M, são compostos em geral por um compressor e por uma cabeça fria, não necessariamente acoplados um ao outro. A cabeça fria é composta basicamente por três componentes, uma válvula, um dedo frio e os regeneradores (Figura 4.7). O ciclo G-M é idealmente formado por quatro processos, dois isotérmicos e dois isobáricos [62, 63], explicados na Figura 4.7. Em (a) a válvula está com a entrada aberta possibilitando que o gás comprimido que chega do compressor, com temperaturas mais altas que a dos regeneradores, entra e se espalha nos dois estágios de resfriamento, realizando o primeiro estágio isotérmico. Em (b) a válvula é fechada e o gás entra em equilíbrio térmico com os regeneradores fazendo com que a temperatura diminua, esse é o primeiro processo isobárico. Em (c) a válvula é aberta para saída, permitindo que o gás expanda e volte para o compressor completando o último processo isotérmico. Por último em (d) durante a expansão, o gás absorve o calor dos regeneradores, fazendo com que os regeneradores percam calor para o gás e reiniciando o ciclo G-M [63]. O total de calor retirado em cada ciclo ideal é dado pela equação,

$$Q_{ideal} = (V_{max} - V_{min}) \cdot \Delta P \quad (4.10)$$

onde V é o volume que o gás ocupa, e ΔP a variação de pressão entre os ciclos.

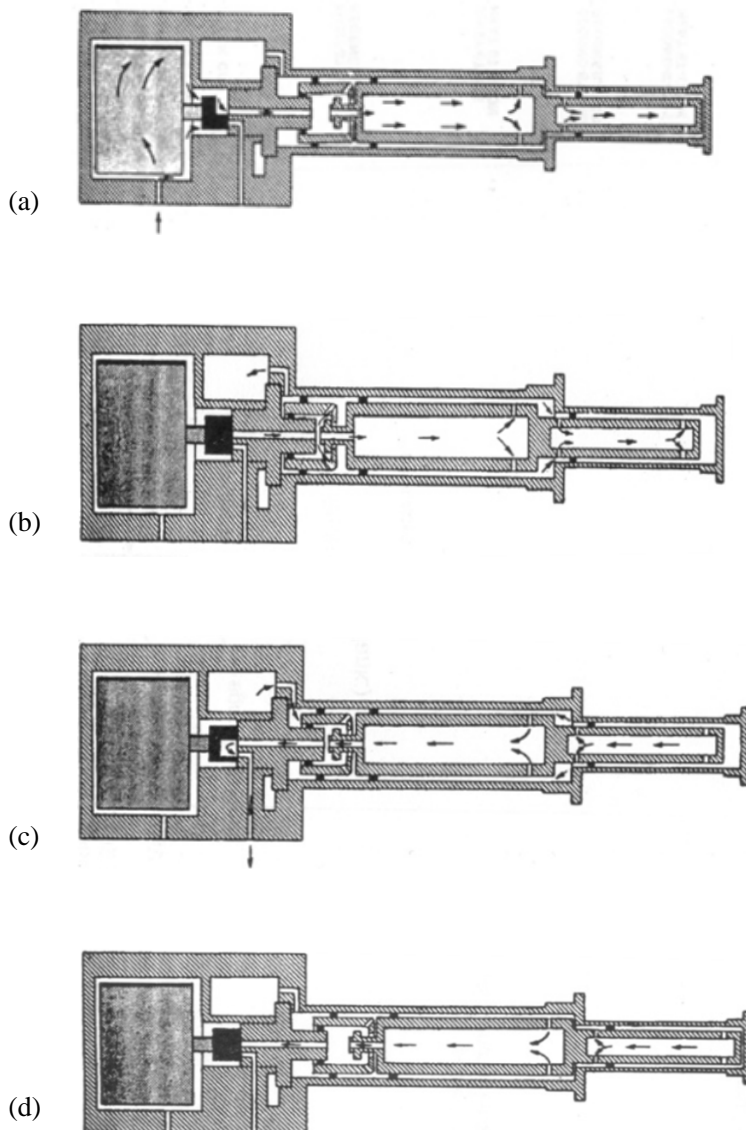


Figura 4.7: Esquema dos 4 ciclos termodinâmicos que compõe o criostato de ciclo GM, em a) primeiro ciclo isotérmico, em b) o primeiro ciclo isobárico, c) segundo ciclo isotérmico e por último em d) o segundo ciclo isobárico.[63].

4.4.2. Instalação

O criostato utilizado no trabalho foi fabricado pela empresa JANIS R. C. INC., foto na Figura 4.8, e utiliza um compressor de He produzido pela empresa SUMIMOTO Cry. Este equipamento usualmente alcança uma temperatura mínima entre 7 e 8 K, podendo alcançar, em situações ideais, até 5,5 K [63]. A medida da temperatura é realizada por um sensor de GaAs. A temperatura pode ser equilibrada em qualquer valor entre 8 e 340K por meio de um controlador de temperatura (LAKESHORE) acoplado a três resistores responsáveis pela geração de calor, de modo a compensar o que é retirado pelo compressor.

O compressor trabalha com He ultra puro (99,999%) para que não ocorra perdas devido a impurezas [63]. A Figura 4.9, mostra uma curva da temperatura por tempo de resfriamento e, conseqüentemente, de aquecimento. Podem ser observados dois comportamentos na curva de resfriamento, o primeiro linear, entre 300 e 50 K, e com uma taxa de resfriamento de 5.1 K/min, e depois um não linear, com taxas de resfriamento muito maiores. Estes comportamentos são esperados, pois para baixas temperaturas os calores específicos dos sólidos que compõe o sistema sofrem uma forte redução [30].

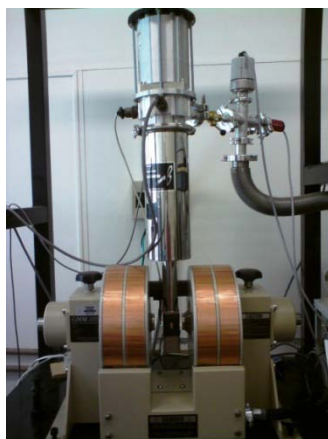


Figura 4.8: Foto do sistema de medidas elétricas e magnetoelétricas utilizados utilizado neste trabalho.

O aquecimento (a partir de 70 min) foi realizado sem qualquer fonte interna de calor, isto é, apenas com o ganho de calor através da fina camada de vácuo ($P \approx 10^{-5} \text{ torr}$), com taxa de aquecimento quase constante de 0,4 K/min.

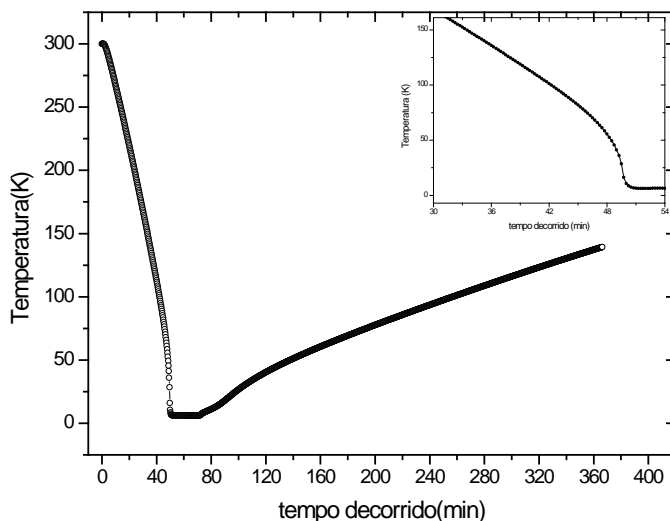


Figura 4.9: Curva da temperatura pelo tempo, do momento inicial até aproximadamente 80 minutos o criostato está ligado, mostrando o resfriamento do sistema entre 0 e 45 minutos e a manutenção da temperatura em 6 K entre 45 e 80 minutos. A partir de 80 minutos o criostato é desligado e começa o aquecimento do sistema. No *inset* é evidenciada a região final de resfriamento entre 30 e 50 minutos.

A montagem completa do sistema de medida é composta pelo criostato (DE-204SL, JANIS), compressor (SUMIMOTO HC-4E1), bomba de vácuo (PFEIFFER TSH071E), eletroímã (GMW5403), fonte de corrente-tensão para alimentação do eletroímã (KEPCO BOP20-20), controlador de temperatura (LAKESHORE 331S), fonte de corrente/tensão (AGILENT U2722), multímetros (AGILENT U2741 e 34970A) e um picoamperímetro (KEITHLEY 485), estão ainda acoplados no sistema alguns sensores, como um transdutor de campo magnético e dois sensores de pressão. A montagem e o funcionamento

do equipamento estão de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 4.10. A comunicação entre os instrumentos é por meios de portas USB e GPIB (IEEE-488.2), e a linguagem utilizada é SCPI (Standard Commands for programmable instruments). O controle é por meio de um computador, via o software Labview (National Instruments Corp.).

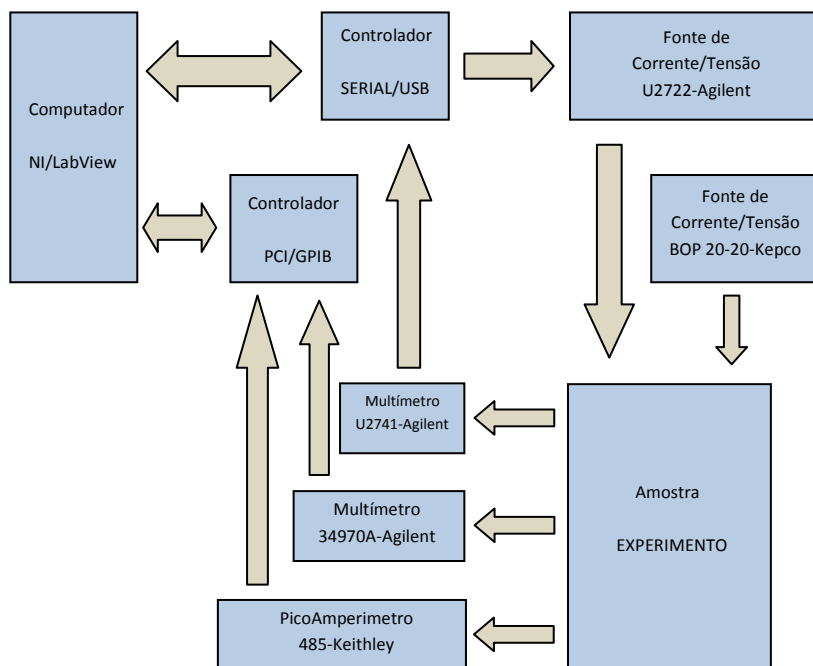


Figura 4.10: O fluxograma mostra a montagem e conexão dos componentes no sistema de medida.

Três rotinas básicas foram confeccionadas no software Labview. Uma para medidas de curvas $I \times V$ e resistividade para diferentes temperaturas. Outra para medidas de magnetorresistência e uma última para a realização de medidas de 4-pontas e tensão Hall. As rotinas apresentam uma estrutura linear de comando e funções, facilitando a manipulação das mesmas, e garantindo a integridade dos dados. No entanto estas rotinas podem apresentar problemas para medidas que

necessitam um tempo de resposta muito rápido. Todas as três rotinas utilizam um sistema de controle de temperatura simples, baseados em medidas e subseqüentes comparações com os valores determinados, até que as temperaturas desejadas sejam obtidas. A rotina para controle de temperatura é composta por quatro etapas, primeiro a escolha da temperatura desejada, “ T_0 ”, que é enviada para o controlador Lakeshore. Então após um tempo definido, é solicitada uma medida da temperatura. O valor medido é comparado com valor desejado, caso a temperatura se encontre dentro de um intervalo definido, ao redor de T_0 , uma contagem é adicionada em um contador, caso contrário, mais um tempo será esperado para que ocorra outra medida da temperatura. Quando o contador chegar a um número pré-definido, a rotina autoriza a medida elétrica. Caso o tempo decorrido na rotina fique muito longo, um comando para trocar de resistência é enviado para o controlador Lakeshore, fazendo com que mais ou menos calor possa ser introduzido no sistema. O fluxograma na Figura 4.11 explica o funcionamento do controle de temperatura.

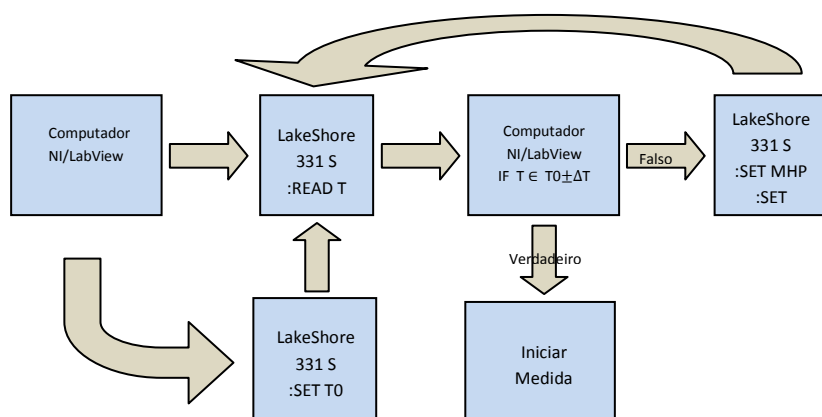


Figura 4.11: O fluxograma mostra o funcionamento do ciclo de realimentação que controla a temperatura do sistema, esse ciclo fica inserida no software que controla os equipamentos e realiza as medidas.

Pagina deixada em branco intencionalmente

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

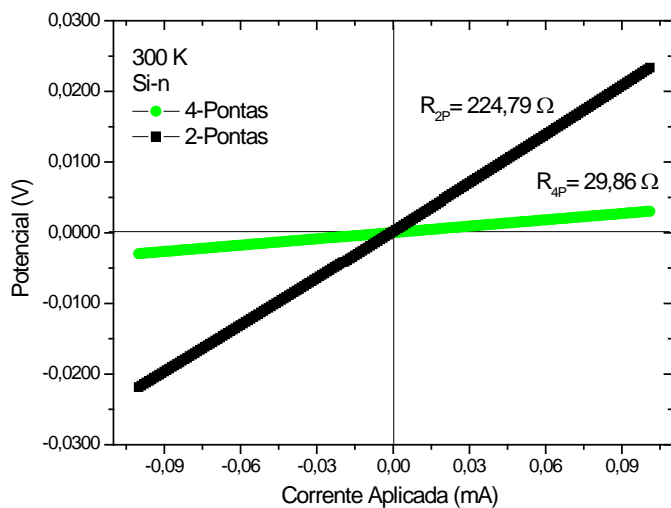
Pagina deixada em branco intencionalmente

5.1. MEDIDAS DE TRANSPORTE PARA O SILÍCIO

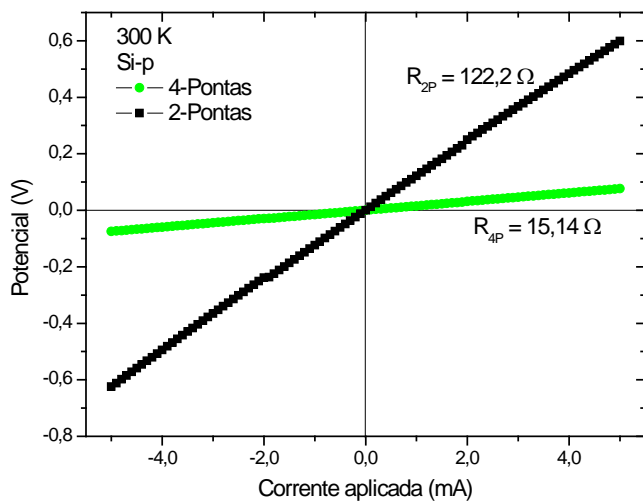
O silício vem de longa data sendo estudado por suas propriedades semicondutoras. Obteremos aqui alguns resultados conhecidos deste material, a fim de garantir o correto funcionamento dos instrumentos de medida. E também propiciar uma melhor compreensão de suas propriedades de transporte elétrico para futuras aplicações como substrato ou componente de dispositivos eletrônicos que podem vir a serem desenvolvidos no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do Departamento de Física da UFSC. As amostras de silício utilizadas foram submetidas aos processos descritos na seção 4.1.1.

5.1.1. Resistividade

Para a obtenção da resistividade foi utilizado o método de 4-pontas apresentado na seção 4.2. As curvas $I \times V$ foram obtidas a cada 10 K no intervalo de 300 a 10 K, sendo a resistência obtida através do coeficiente angular de cada curva. Na Figura 5.1(a) são mostradas duas curvas $I \times V$ a 300 K para o Si-n e na Figura 5.1(b) duas para o Si-p. Em (a) a curva do potencial medido nos mesmos contatos que injetam a corrente (A e D, ver Figura 4.2(a)) chamada de configuração de 2-pontas (curva preta), mostra uma resistência (R_{2p}) de 224 Ω . Por outro lado, a curva para a configuração de 4-pontas (curva verdes) mostra uma resistência (R_{4p}) de 29,8 Ω , quase dez vezes menor. Essa diferença de resistividade entre as duas configurações é devido à resistência de contato entre a liga de $Ga_{0,75}In_{0,25}$ e o silício tipo n. A Tabela 5.1 apresenta as resistências de contatos e o aumento percentual medida em relação a resistência real da amostra. O mesmo ocorre para o silício tipo p, na Figura 5.1(b), para a configuração de 2-pontas a resistência é 122 Ω , enquanto que para a de 4-pontas a resistência é 15,1 Ω . A diferença entre as resistências das amostras tipo n e p é devida às diferentes geometrias dos contatos, não estando relacionada com as resistividades das amostras. Valores percentuais da contribuição da resistência de contato (R_c) quanto comparadas a resistência dos substratos semicondutores foram incluídos na Tabela 5.1.



(a)



(b)

Figura 5.1: Curvas IxV a temperatura ambiente, mostrando em ambas as configurações (2 e 4-pontas) um comportamento linear, característico de contato ôhmico, em (a) para Si-n e (b) para o Si-p.

semicondutor	$R_{2P} (\Omega)$	$R_{4P} (\Omega)$	$R_C (\Omega)$	$\Delta R_{\%}$
silício-n (300 K)	224	29,8	135	~450
silício-p (300K)	122	15,1	77	~500

Tabela 5.1: Comparação entre as resistências para as configurações de 2- e 4-pontas a temperatura ambiente. $R_C = R_{2P} - 3R_{4P}$ (obtido a partir da geometria linear mostrada na figura 4.1(a)) e $\Delta R_{\%} = R_C / R_{4P} \times 100$

Para temperaturas mais baixas, em torno de 150 K, os contatos $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}/\text{Si-n}$ deixam de ser ôhmicos e passam a apresentar um comportamento assimétrico, i.e., retificador. Este mesmo comportamento acontece no Si-p para temperaturas mais elevadas, por volta de 250K, como pode ser observado na Figura 5.2. A Figura 5.2(a) mostra a queda de tensão na configuração 2-pontas, para a corrente aplicada no Si-n, mostrando o comportamento fortemente retificador do contato $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}/\text{Si-n}$, em 100 K. Para calcular a resistência em 5.2(a) devemos utilizar o método de Cheung, apresentado na seção 4.2 (para cálculo da resistência de semicondutores em junções retificadoras). A resistência obtida foi de 138 Ω , que é comparada na Tabela 5.2 com a resistência obtida a esta temperatura na configuração 4-pontas. Na Figura 5.2(b) é mostrada a curva IxV para a configuração 4-pontas, cuja resistência obtida foi de 3,3 Ω . Novamente, podemos concluir que a diferença de mais de uma ordem de grandeza nos valores de resistência medidos por 2-pontas em relação a 4-pontas se deve aos contatos de $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$ com o silício. Na Figura 5.2(c) e (d) temos curvas similares para o silício tipo p a 250K. O comportamento elétrico do Si-p é semelhante ao observado para o silício n. A comparação entre as resistências obtidas para os semicondutores e para os contatos é realizada na Tabela 5.2.

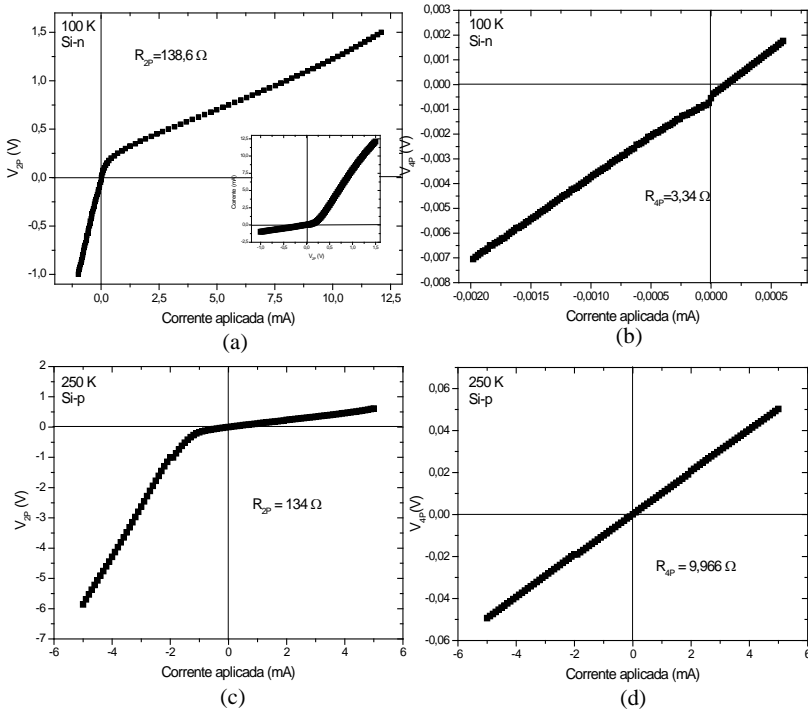


Figura 5.2: Curvas IxV para as amostras de silício n e p, para baixas temperaturas, mostrando o comportamento retificador para a configuração de 2-pontas. Em (a) e (c) configuração de 2-pontas para o tipo n e p, respectivamente. E em (b) e (d) a configuração de 4-pontas, mostrando o comportamento ôhmico das amostras tipo n e p, respectivamente.

X	$R_{2p} (\Omega)$	$R_{4p} (\Omega)$	$R_C (\Omega)$	$\Delta R_{\%}$
silício-n (100 K)	138	3,3	127	3800
silício-p (250K)	134	9,9	105	1000

Tabela 5.2: Comparação entre as resistências para as configurações de 2- e 4-pontas a baixas temperaturas.

A resistividade elétrica é obtida facilmente multiplicando-se os valores determinados para a resistência por um fator geométrico. O comportamento da resistividade do Si-n e Si-p com a temperatura é mostrado na Figura 5.3. As resistividades medidas em temperatura

ambiente (aproximadamente $5 \Omega \cdot \text{cm}$ para o Si-n e $4 \Omega \cdot \text{cm}$ para o Si-p) estão de acordo com as resistividades informadas pelo fabricante. As curvas mostram um comportamento crescente com a temperatura no intervalo entre 80 a 300 K, devido à redução da mobilidade com o aumento da temperatura, enquanto que a densidade de portadores fica praticamente constante ou varia muito pouco, conforme esperado pela equação 3.2. No intervalo de 20 a 80 K temos uma variação de 4 ordens de magnitude na resistividade devido à ionização térmica dos portadores de carga. O aumento da temperatura é acompanhado de um forte aumento da densidade de portadores de carga, fazendo com que a resistividade diminua exponencialmente.

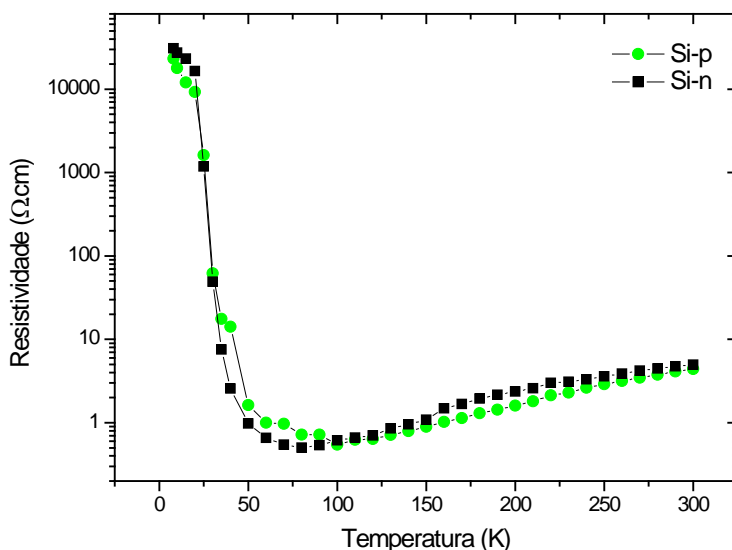


Figura 5.3: Resistividade das amostras de silício em função da temperatura, mostrando a transição do comportamento semiconductor para o metálico por volta de 80 K.

No último intervalo que compreende temperaturas entre 10 a 20 K, podemos observar uma estabilização da resistividade para ambos os

tipos de silício, já que quase todas as impurezas estão neutras. Na Figura 5.3, fica evidente que ambos os tipos de silício tem comportamento resistivo muito parecido, praticamente indistinguível. As curvas são análogas às encontradas na literatura, por exemplo, nas referências [64, 65].

5.1.2. Densidade de Portadores

A densidade de portadores foi obtida através do efeito Hall, a partir da medida do coeficiente Hall, como explicado na seção 4.3. Os resultados obtidos para o coeficiente Hall do Si-n e Si-p são mostrados na Figura 5.4.

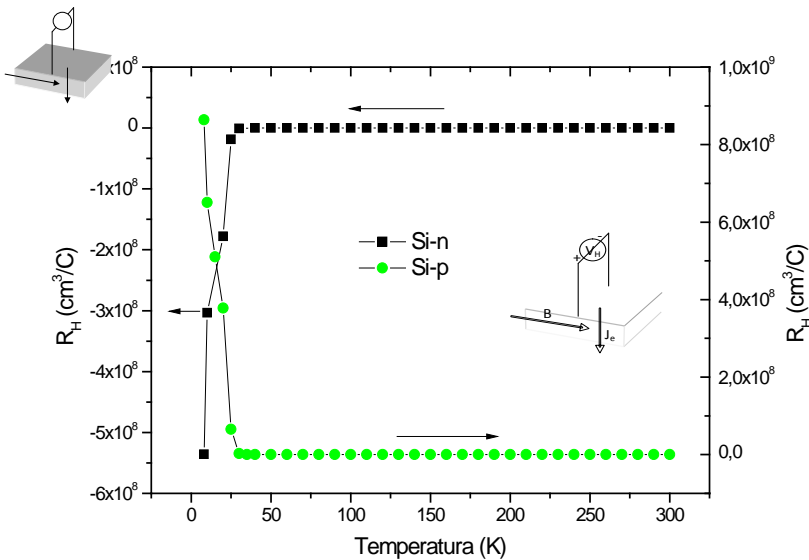


Figura 5.4: Coeficientes Hall para as amostras de silício tipo n e p em função da temperatura. O sinal do coeficiente Hall fornece o tipo de portador majoritário. No inset é mostrada a configuração em que a medida foi realizada.

Na Figura 5.4 duas curvas são apresentadas, a primeira com pontos pretos cuja escala está à esquerda, mostra o coeficiente Hall para a amostra de Si-n, que conforme pode ser visto no *inset*, para esta configuração de medida, o sinal do coeficiente deve ser negativo indicando que os portadores são elétrons. A segunda curva, com pontos verdes, cuja escala está à direita, mostra o coeficiente Hall da amostra de Si-p, que nesse caso apresenta coeficiente Hall positivo, indicando que os portadores majoritários são buracos. Os coeficientes Hall apresentados acima são empregados no cálculo da densidade de portadores, apresentada na Figura 5.5.

A densidade de portadores para o Si-n foi calculada para dois campos magnéticos diferentes, e é mostrada na Figura 5.5, junto com a densidade de portadores calculada para o Si-p.

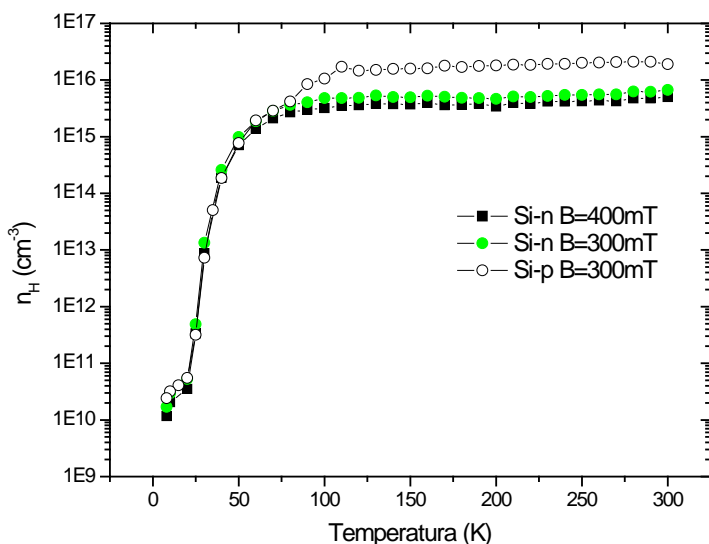


Figura 5.5: Densidade de portadores Hall em função da temperatura, para o silício tipo n e p.

No gráfico é possível observar que as curvas da densidade de portadores para o Si-n têm uma dependência da densidade com o campo magnético aplicado. Isso pode ser explicado pela diferença entre as mobilidades dos

elétrons e buracos, como descrito na seção 3.2.3. O resultado mais correto (independente do campo magnético) para a densidade de portadores seria obtido por meio da equação 3.15, caso fosse possível determinar o parâmetro b . Campos magnéticos de 0,5 T são em geral considerados altos na literatura [15]. Na figura 5.5, as diferenças entre as curvas para o Si-n devido a campo magnético são pequenas o suficiente, indicando que os campos magnéticos utilizados de 0,3 e 0,4 T são compatíveis com a equação 3.14 para a obtenção da densidade de portadores.

Também se encontra na Figura 5.5 a curva da densidade de portadores do silício tipo p. É notável que para baixas temperaturas ambos os tipos de silício possuem o mesmo número de portadores de carga, mas para temperaturas mais altas, como a ambiente, o tipo p utilizado possui um maior número de portadores que o tipo n, indicando um número maior de impurezas dopantes. Verificou-se que a temperatura ambiente a densidade de portadores é de aproximadamente 5×10^{15} e $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ para os Si-n e -p, respectivamente. Esses valores são praticamente constantes para temperaturas maiores que 100 K, indicando que essas devem ser aproximadamente a concentração de dopantes nas respectivas amostras.

É possível observar que o comportamento da densidade de portadores é coerente com a explicação apresentada para o aumento da resistividade em temperaturas abaixo de 80 K, i.e., de que para essas temperaturas os portadores majoritários deixam de estar ionizados, fazendo com que haja uma gigantesca redução na densidade de portadores. Para temperaturas abaixo de 20 K há uma estabilização, pois, como foi comentado acima, neste intervalo as impurezas ficam neutras. Os valores obtidos estão de acordo com os descritos na literatura para os Si-n e Si-p com as resistividades encontradas [18].

Outra importante análise que pode ser realizada para os substratos de silício é a obtenção da energia de ativação para a ionização dos estados dopantes, que pode ser calculada através da equação 3.3. A energia de ativação é obtida do coeficiente angular do logaritmo da densidade de portadores pelo inverso da energia térmica, como fica representado na Figura 5.6. Na Figura 5.6(a) é mostrada a curva da

concentração de portadores para todo o intervalo de temperatura medido, indicando a região linear (comportamento semiconductor), na qual ocorre a ionização dos estados dopantes. Na Figura 5.6(b) os coeficientes das retas são obtidos, indicando uma energia de ativação (E_a) de 0,036 eV e de 0,037 eV para os Si-n e -p, respectivamente. Esses valores são um pouco menores do que o valores teóricos de 0,044 e 0,045 eV para os Si dopado com P e com B respectivamente [31]. Estas diferenças em energia de ativação podem ser explicadas pela incerteza na determinação experimental, já que no intervalo considerado o número de pontos medidos é reduzido.

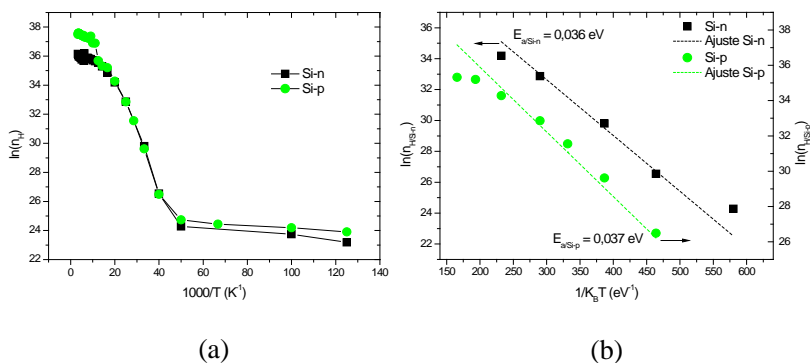


Figura 5.6: Curvas do logaritmo da densidade de portadores em função do inverso da temperatura indicando, em a) a região de ionização dos dopantes e em b) o ajuste para se obter a energia de ativação.

5.1.3. Mobilidade

A partir da condutividade e da densidade de portadores é possível calcular, pela equação 3.2, a mobilidade. A mobilidade sendo determinada a partir da densidade de portadores Hall é chamada de mobilidade Hall, que é relacionada com a mobilidade real dos portadores através da constante de correção r , comentada na seção 3.2.3. A mobilidade Hall para os dois tipos de silício no intervalo de temperatura de 10 a 300 K é apresentada na Figura 5.7. Os valores são análogos aos encontrados na literatura e indicam que as maiores fontes de espalhamento são os fônons acústicos e as impurezas ionizadas [32]. Uma análise mais detalhada dos mecanismos de espalhamento nos substratos de Si dopado é abordada na Figura 5.8.

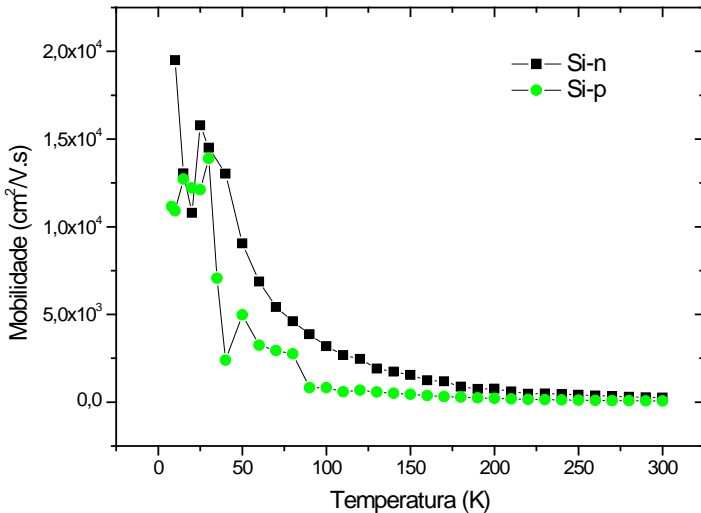


Figura 5.7: Curvas de mobilidade dos substratos de silício tipo n e p em função da temperatura.

O pico apresentado na Figura 5.7 em torno de 30 K para o Si-n (em preto), identificado na Figura 5.8(a), apesar dos poucos pontos

experimentais, pode ser interpretado como sendo devido a competição entre o espalhamento por fônons acústicos, representado pela equação 3.6, e o espalhamento por impurezas ionizadas representado pela equação 3.9. Esse fenômeno também é mostrado no *inset* da Figura 3.5. Quanto maior for a concentração de dopantes, maior será a temperatura em que esse pico vai ocorrer.

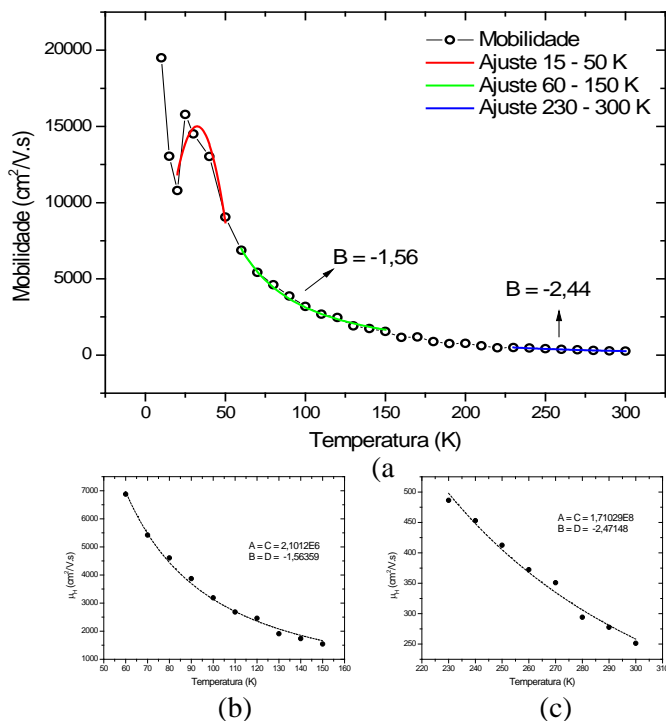


Figura 5.8: Ajuste para a curva da mobilidade. Em (a) os ajustes ao longo de todo o intervalo de temperatura medido. Em b), intervalo de 50 a 160 K. Em (c) intervalo de 220 a 300 K.

Para o silício tipo n na região entre 70 e 150 K o espalhamento é dominado por fônons acústicos, como pode ser observado na Figura 5.8(a). A curva de ajuste (na cor verde) é apresentada na forma ampliada em 5.8(b), foi ajustada pela expressão abaixo.

$$\mu = AT^B \quad (5.1)$$

O valor encontrado para B, de -1,56, é muito próximo do valor de -1,5 esperado para espalhamento por fônons acústicos. Na Figura 5.8(a), e também ampliado na Figura 5.8(c), é mostrado o intervalo de 230 K até a temperatura ambiente. Quando esse intervalo de mobilidade é ajustado com a equação 5.1, é encontrado um valor de -2,47, para B, próximo ao valor de -2,5 que corresponderia a espalhamento por fônons no entre - vale. Todas as considerações realizadas acima são análogas para a curva do silício tipo p (em verde na Figura 5.7), exceto para o pico referente a concorrência entre impurezas ionizadas e fônons acústicos, que ocorre para uma temperatura um pouco mais alta, já que a concentração de dopantes é superior que a encontrada no semiconductor tipo n. Esses resultados são muito próximos aos resultados encontrados na literatura para o silício [32, 37].

5.1.4. Magnetorresistência

A Magnetorresistência (MR) esperada para o silício é a ordinária, i.e., aumenta com o quadrado do valor do campo magnético aplicado, não importando a direção do campo magnético em relação a direção da corrente. Curvas de MR do Si-n em 10 e 300 K são apresentadas na Figura 5.9 (a) e (b), respectivamente. Para a temperatura ambiente não há efeitos consideráveis de MR, isso porque a mobilidade do material é muito baixa, enquanto que para a temperatura de 10K eles se tornam bem aparentes, devido ao considerável aumento da mobilidade.

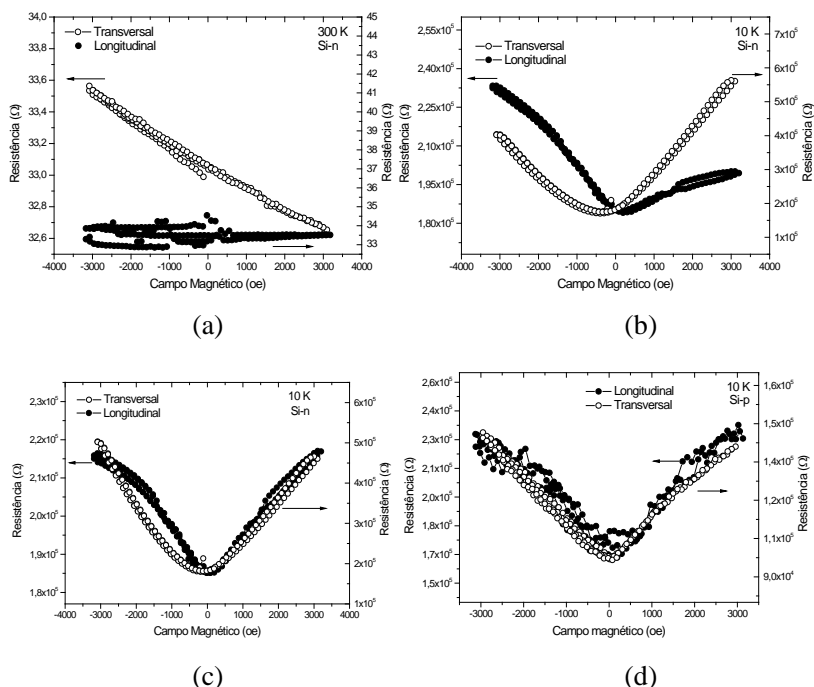


Figura 5.9: Curvas de magnetorresistência para os substratos Si-n e -p, em a) para o tipo n a temperatura ambiente, em b) para o tipo n a temperatura de 10 K, em c) tipo n em 10 K com correções, e em d) para o tipo p em 10 K com as correções.

Na Figura 5.9(b) também é possível ver que há forte assimetria nas curvas, principalmente na geometria transversal. Isso ocorre devido a alta tensão Hall que aparece no silício em baixas temperaturas, e que se soma a queda de tensão gerada pela corrente aplicada. Para corrigir este comportamento deve-se subtrair a reta referente ao efeito Hall da curva de MR. Essa reta é obtida a partir do termo linear da parábola que melhor ajusta os dados experimentais. O resultado dessa correção para o Si-n em 10 K é mostrado na Figura 5.9(c). Na Figura 5.9(d) estão às curvas de MR para o Si-p na configuração transversal e longitudinal na temperatura de 10 K, com as correções já realizadas. As curvas obtidas têm comportamento parabólico bem definido, chegando a valores de

180% para o silício tipo n e 50% para o tipo p. É importante ressaltar que as medidas de MR foram realizadas através do método de 4 pontas, e, portanto, não incluem as resistências de contato das interfaces com $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$. Os resultados encontrados são similares aos relatados na referência [64].

5.1.5. Altura de Barreira

Como foi mostrado na Figura 5.2, para temperaturas menores que 150 K para Si-n/ $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$ e 250 K para Si-p/ $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$, respectivamente, surge o comportamento retificador nestes contatos. Este tipo de comportamento ocorre porque as áreas dos dois contatos, responsáveis pela injeção da corrente, são diferentes. Portanto a corrente de saturação J_0 de cada um destes contatos é diferente. Por este motivo é que surge uma curva $I \times V$ com comportamento retificador, e não um comportamento de dupla barreira esperado para este tipo de estrutura.

A explicação desta transição pode ser obtida considerando-se a interface como duas resistências em série, uma devido ao silício e outra devida a junção Schottky [15]. Para temperaturas altas, a resistência da junção Schottky é muito baixa, de forma que a condução é dominada (limitada) pelo comportamento ôhmico do semiconductor. Com a redução da temperatura, a resistividade do silício diminui (Figura 5.3) e a resistência da junção aumenta, isto porque o fluxo de portadores de carga, que são emitidos através da barreira em condição de energia térmica elevada, diminui com a redução da temperatura, acarretando uma aumento da resistência de junção. Vai existir uma temperatura em que ocorre uma inversão, na qual a resistência do silício passa a ser muito menor que a da junção. Neste ponto o comportamento do contato passa a ser retificador. Esse ponto pode ser visto na Figura 5.10 para o silício tipos n e p por volta de 193 e 276 K, respectivamente. A altura de barreira Schottky para esses contatos para baixas temperaturas pode ser obtida através do comportamento da corrente saturação com a temperatura, pela equação 3.22. A Figura 5.10 mostra o comportamento do logaritmo da corrente de saturação em função do inverso da temperatura. Nas regiões lineares, os coeficientes angulares das retas são

as alturas de barreira dos contatos de silício com $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$. Os valores encontrados foram 0,15 eV e 0,32 eV para a junção com o material tipo n e p, respectivamente. Os valores encontrados são pequenos em comparação a alturas de barreira de outros metais com os silícios tipo n e p [18]. Por esse motivo, apenas em temperatura mais baixa é possível notar o comportamento retificador.

No Figura 5.10 é mostrado o gráfico do logaritmo da razão da corrente reversa pelo quadrado da temperatura em função do inverso da temperatura. A corrente reversa para cada temperatura é obtida da curva $I \times V$ na polarização reversa, todas em a um mesmo potencial.

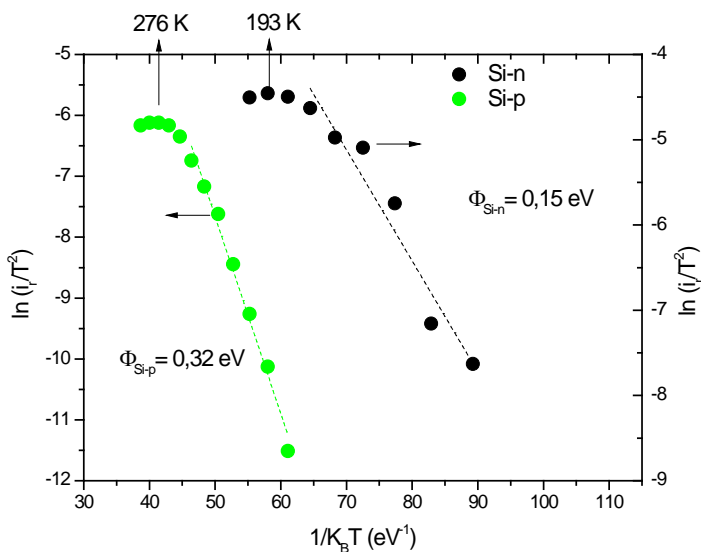


Figura 5.10: Cálculo das alturas de barreira para os contatos $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}/\text{n-Si}$ (pontos sólidos) e $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}/\text{p-Si}$ (pontos ocios) e também pontos das transições entre comportamento ôhmico/retificador.

5.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO Cu_2O

A caracterização elétrica foi realizada em Cu_2O eletrodepositado não dopado[57] e dopado com Co. A dopagem foi realizada pela adição de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ na solução [66]. Foram estudadas as propriedades de transporte através do comportamento da resistividade elétrica com a temperatura, e também propriedades de interface como potencial de barreira. Curvas de magnetorresistência foram obtidas para as amostras dopadas com cobalto.

5.2.1. Resistividade

Devido a alta resistividade do Cu_2O eletrodepositado não foi possível varrer todo o intervalo de temperatura do criostato. Isso porque, para baixas temperaturas a resistência das amostras passou a ser maior que a resistência de entrada dos voltímetros utilizados, impossibilitando a realização da medida da queda de tensão. Para o óxido de cobre a temperatura mínima é 230K, pois nestas temperaturas a resistência dos filmes é da ordem de alguns G Ω s. Os dados de transporte foram analisados através de duas teorias distintas. A teoria clássica de transporte em semicondutores, i.e., condução pela promoção de portadores de estados dopantes (localizados) para as bandas de condução e valência (estados delocalizados) é a conseqüente difusão pelo sólido. E, também, a teoria de transporte por estados localizados (*hopping*), em que os portadores são transportados entre os estados localizados por ativação térmica. Trabalhos teóricos mostram que o transporte no Cu_2O poderia ocorrer por mecanismos polarônicos, como *hopping* [67, 68].

5.2.1.1. Transporte Clássico

A resistividade do Cu_2O em função da temperatura pode ser observada na Figura 5.11, mostrando um comportamento claramente exponencial. Este comportamento é atribuído a promoção de portadores das bandas cujos estados são localizados para as bandas de valência ou condução. Os valores encontrados para a resistividade variaram de 8×10^8 até $8 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ na faixa de temperatura de 300 a 230 K. Valores altos para resistividade de filmes finos de Cu_2O eletrodepositado podem ser encontrados em [25, 28, 69, 70]. Podemos então a partir da curva da resistividade obter uma estimativa da energia de ativação dos estados aceitadores do óxido.

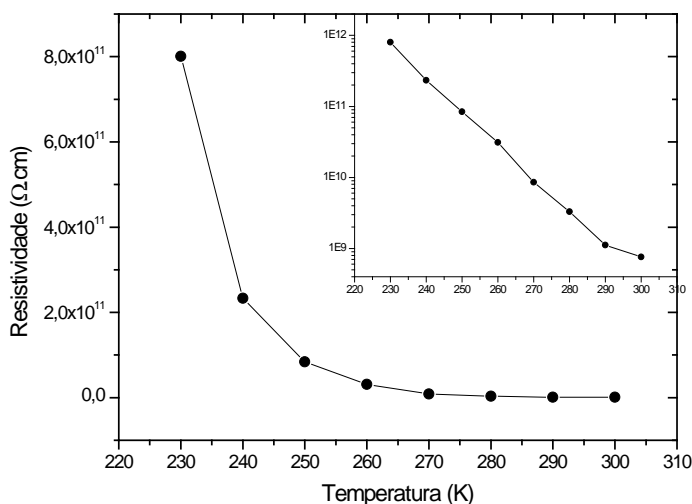


Figura 5.11: Resistividade do Cu_2O não dopado em função da temperatura. No gráfico do *inset* foram inseridos os mesmos dados em escala logarítmica para confirmar o comportamento exponencial.

A energia de ativação foi obtida através da equação 3.3, a partir da curva do logaritmo da resistividade pelo inverso da temperatura e o valor encontrado foi 0,62 eV, esta próximo aos usualmente encontrados para energia de ativação do Cu_2O , entre 0,60 a 0,80 meV [70, 71]. Entretanto este valor é muito elevado em comparação aos valores

encontrados experimentalmente e teoricamente na literatura de 0,45 e 0,25 eV para defeitos tipo split (intersticial de Cu entre duas vacâncias de Cu) e vacância de Cu [26, 40, 67]. Mas esta relativamente próxima a energia de ativação para a primeira ionização dos oxigênios intersticiais, de 0,66 eV, encontradas por Raebiger *et al* [26], indicando um comportamento elétrico diferente em comparação aos óxidos crescidos por outras técnicas.

5.2.1.2. Transporte por *Hopping*

Devido ao forte comportamento linear apresentado na Figura 5.12(a), pode-se atribuir o mecanismo de condução no Cu_2O como sendo o NNH, introduzido na seção 3.2.7. Neste mecanismo a energia de ativação encontrada de 0,62 eV, seria a energia necessária para os portadores de carga “saltarem” para o próximo estado (localizados) disponível. Esta energia seria obtida por meio de fônons, caracterizando o transporte do Cu_2O como polarônico, confirmando o que foi predito por Scanlon, *et al* [67].

Na Figura 5.13 são mostradas as curvas da resistividade para Cu_2O sem dopagem e dopado com Co, afim de comparação. A resistividade do Cu_2O dopado com Co é menor que a do Cu_2O sem dopagem. Isto pode ser devido a um aumento na densidade de portadores, que pode ocorrer por diversos motivos, como a indução de estados no *gap* devido as impurezas ou o aumento do número de defeitos intrínsecos do Cu_2O devido a incorporação de Co. A energia de ativação encontrada para a amostra dopada foi 0,43 eV, menor que encontrada para a amostra não dopada, esse fenômeno de redução da energia de ativação já foi relatada na literatura [72] e serve com forte evidencia da dopagem do Cu_2O com Co.

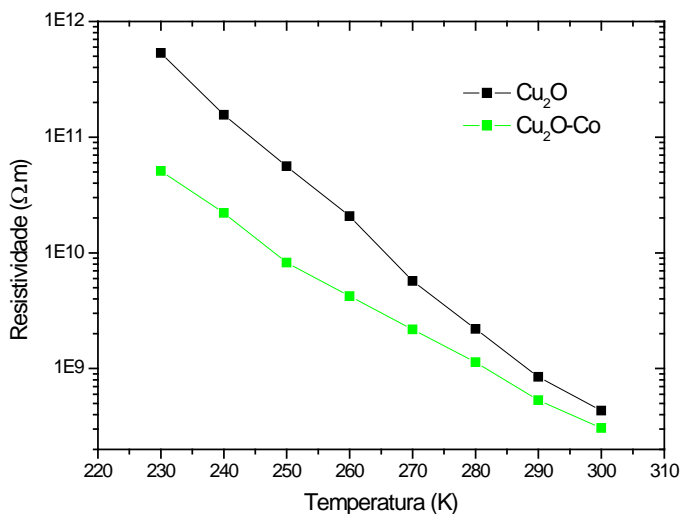


Figura 5.13: Resistividade em função da temperatura para os filmes de Cu_2O com e sem dopagem com Co.

5.2.2. Altura de Barreira

A altura de barreira calculada para a interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-n}$ segue os conceitos introduzidos na seção 3.2.6, para heterojunções. O método é o mesmo utilizado para encontrar a altura de barreira na interface $\text{Si}/\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ na seção 5.1.5, isto é, a altura de barreira é o coeficiente angular da curva da corrente de saturação pelo inverso da temperatura. As correntes de saturação utilizadas são obtidas de cada curva $I \times V$, apresentadas na Figura 4.4(a), para um mesmo potencial negativo.

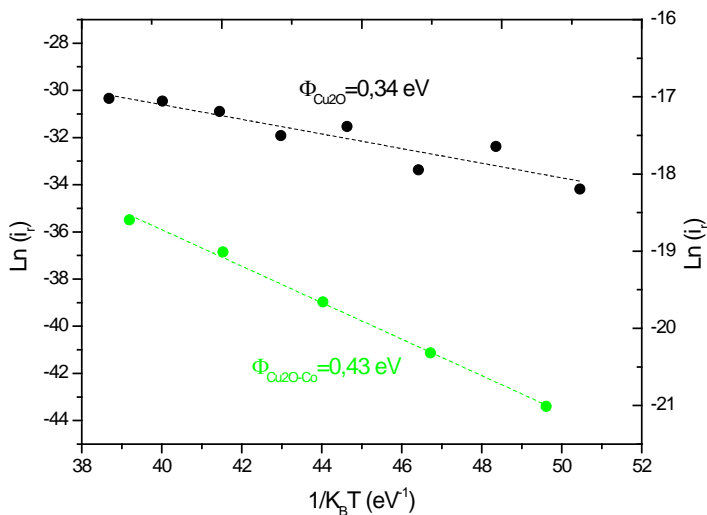


Figura 5.14: Curvas da corrente de saturação pelo inverso da temperatura para as junções de $n\text{-Si}/\text{Cu}_2\text{O}$ e $n\text{-Si}/\text{Co-Cu}_2\text{O}$, para o cálculo da altura de barreira.

A Figura 5.14 mostra as curvas das quais são obtidas as alturas de barreira. Os valores encontrados foram 0,34 e 0,43 eV para as interfaces $n\text{-Si}/\text{Cu}_2\text{O}$ e $n\text{-Si}/\text{Co-Cu}_2\text{O}$ respectivamente. É muito difícil estimar uma altura de barreira teórica para uma heterojunção, pois os desníveis entre as BC e as BV são diferentes. No entanto o aumento da barreira calculada para a amostra com Co, mostra que o nível de Fermi do Cu_2O dopado sofre uma forte redução e se aproxima mais da BV. Este resultado serve de indício de que níveis aceitadores rasos são introduzidos no *gap* de energia do Cu_2O .

5.2.3. Magnetorresistência

O comportamento magneto-elétrico do Cu_2O foi estudado através das curvas de magnetorresistência. Medidas foram realizadas nos filmes finos de Cu_2O dopados com Co para temperaturas de 300, 25 e 10 K. Nos filmes de Cu_2O sem dopagem não foi possível realizar as medidas em baixas temperaturas, devido a resistividade muito alta do material. As curvas de MR são mostradas na Figura 5.16. Em (a) em 300 K, tanto para o filme quanto para o substrato, nenhum efeito é evidente em ambas as configurações (Transversal e Longitudinal), como já era esperado para o silício (Figura 5.9). Na Figura 5.15(b) para 25 K, uma forte contribuição ordinária (positiva) pode ser observada. Essa contribuição é atribuída ao Cu_2O , isso porque a resistência do substrato de silício é ordens de grandeza menor do que a que foi obtida no gráfico da Figura 5.15(b). As curvas para 10 K são apresentadas Figura na 5.15(c), onde fica evidente uma contribuição negativa somada a ordinária na configuração transversal.

O fenômeno de MR negativa pode ocorrer por diversos motivos, pelo acoplamento spin-órbita dos portadores livres, chamada de MR anisotrópica (explicada na seção 3.2.4), e por efeitos de coerência de fase da função de onda dos portadores, isto é, efeitos de localização fraca [33, 55]. Ambos os efeitos comentados neste parágrafo são comuns em baixas temperaturas para materiais cujo transporte é difusivo, como em metais e semicondutores. Outros efeitos podem ser considerados na análise das curvas de MR, como a separação das energias de Fermi para os spins ou o espalhamento dos elétrons devido a interação com os spins das impurezas [73].

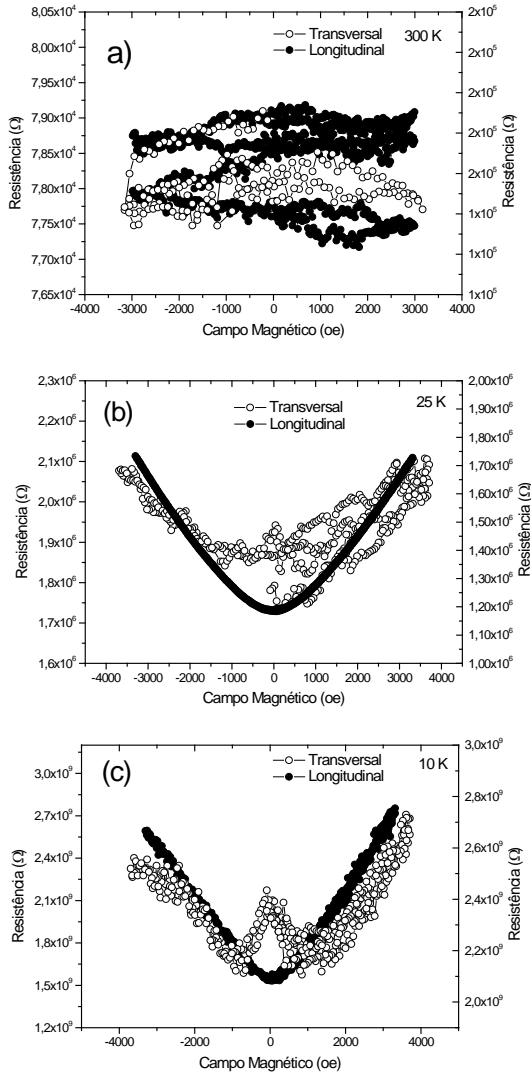


Figura 5.15: Curvas de MR para o Co-Cu₂O nas configurações longitudinal e transversal da corrente em relação ao campo magnético. Em a), curva a 300 K, onde nenhum efeito é observado. Em b), para 25 K onde um forte efeito de MR positiva é medido. Em c), a 10 K contribuições positivas e negativas são observadas.

6. CONCLUSÕES

Os dados obtidos junto com as análises realizadas neste trabalho mostram o funcionamento adequado do sistema de medidas montado para a caracterização elétrica e magnetoeletricas de materiais. O software desenvolvido apresentou-se eficiente no controle dos instrumentos e também na obtenção dos dados experimentais. Os resultados para mobilidade e densidade de portadores para as amostras de silício tipo n e p se mostraram totalmente coerentes com os existentes da literatura e servem para melhor elucidar o comportamento elétrico destes materiais que são substratos para uma gigantesca variedade de dispositivos eletrônicos, além de afirmar a precisão do sistema de medida montado.

Os resultados de resistência elétrica, altura de barreira e magnetoresistência, podem ser usados diretamente na análise de dispositivos eletrônicos e spintrônicos crescidos em silício.

Dentre os resultados obtidos destacam-se alguns, pouco comentados na literatura, como a transição do comportamento ôhmico para Schottky, em baixas temperatura, para os contatos de $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}/\text{Si}$. Isto por causa de mudança do principal mecanismo limitante de corrente. Também a análise realizada na resistividade elétrica do Cu_2O , onde duas teorias de transporte foram tratadas em paralelo de forma a determinar qual explicaria melhor aos dados obtidos. O Cu_2O não dopado mostrou uma resistividade muito alta, entre 10^8 e $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ para a faixa de temperatura de 300 a 230 K, que não é coerente com os mecanismos clássicos de condução. Também apresentou valores elevados para a energia de ativação, em torno 0,62 eV, quando o esperado seria de 0,25 ou 0,45 eV, dependendo do tipo de defeito. Resultados que seriam incoerentes com a teoria clássica de condução em semicondutores e metais, estariam mais bem descritos pela teoria de transporte por *hopping*, onde são esperadas resistividade altas. Nesta hipótese, a energia de ativação seria a energia absorvida dos fônons para que os portadores “saltem” para os próximos estados (localizados) disponíveis. Os resultados da comparação entre o Cu_2O e o $\text{Co-Cu}_2\text{O}$ (dopado com Co) mostram que o Cu_2O dopado apresenta resistividade menor. Isto

indicaria a indução de estados aceitadores rasos no *gap* de energia, devido à incorporação de Co. As curvas de MR para o Co-Cu₂O mostram comportamento diferente para diferentes temperaturas. A análise da altura de barreira das junções n-Si/Cu₂O e n-Si/Co-Cu₂O, indicam que com a dopagem estaria ocorrendo uma aproximação do nível de Fermi com a BV, indicando um aumento da concentração de níveis aceitadores no material.

De um modo geral, os resultados obtidos para o Cu₂O permitem a melhor compreensão e a estruturação de dispositivos eletrônicos como transistor e diodos com este óxido semiconductor, e também dispositivos como células fotovoltaicas. No entanto, é muito importante ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho para o Cu₂O envolvendo conceitos como o transporte por hopping, não estão descritos em sua totalidade, e devem ser explorados de forma mais sistemática. No capítulo a seguir são dadas algumas sugestões para trabalhos futuros para que possam ser mais bem esclarecidas as propriedades de transporte do Cu₂O.

7. TRABALHOS FUTUROS

Nessa seção apontamos algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo sistemático das curvas de resistência e magnetorresistência para baixas temperaturas, comparando os resultados com modelos teóricos e semi-empíricos, de modo a determinar a causas da transição entre MR positiva e negativa.

- Estudo sistemático do comportamento da resistividade em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes, a fim de confirmar de confirmar os mecanismos de transporte para o Cu_2O .

- Estudo das propriedades de transporte utilizando contatos ferromagnéticos, de modo a obter mais informações sobre o transporte de corrente polarizada nesse material

Acoplamento de um capacitômetro, para a montagem de um DLTS, a fim de enriquecer o sistema de medidas, propiciando resultado sobre as estruturas dos defeitos nos materiais estudados.

Acoplamento de um eletrômetro, possibilitando à caracterização do Cu_2O em um intervalo maior de temperatura e também estudar propriedades de transporte paralelas a superfície.

Pagina deixada em branco intencionalmente

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, D. P. Norton *et al.*, “Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics,” *Materials Science & Engineering R-Reports*, vol. 40, no. 4, pp. 137-168, Feb 28, 2003.
- [2] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg *et al.*, “Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 1, pp. 1-13, Jan 1, 2003.
- [3] A. O. Musa, T. Akomolafe, and M. J. Carter, “Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 51, no. 3-4, pp. 305-316, Feb 27, 1998.
- [4] Y. C. Zhou, and J. A. Switzer, “Galvanostatic electrodeposition and microstructure of copper (I) oxide film,” *Materials Research Innovations*, vol. 2, no. 1, pp. 22-27, May, 1998.
- [5] L. Schmidt-Mende, and J. L. MacManus-Driscoll, “ZnO - nanostructures, defects, and devices,” *Materials Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40-48, May, 2007.
- [6] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, pp. - , Aug 15, 2005.
- [7] K. H. Han, and M. Tao, “Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 153-157, Jan, 2009.
- [8] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto *et al.*, “Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 16, pp. -, Apr 17, 2006.
- [9] N. Kikuchi, and K. Tonooka, “Electrical and structural properties of Ni-doped Cu₂O films prepared by pulsed laser deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 486, no. 1-2, pp. 33-37, Aug 22, 2005.
- [10] Y. W. Heo, S. J. Park, K. Ip *et al.*, “Transport properties of phosphorus-doped ZnO thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 6, pp. 1128-1130, Aug 11, 2003.
- [11] A. Martinez-Ruiz, M. G. Moreno, and N. Takeuchi, “First principles calculations of the electronic properties of bulk Cu₂O, clean and doped with Ag, Ni, and Zn,” *Solid State Sciences*, vol. 5, no. 2, pp. 291-295, Feb, 2003.
- [12] M. E. Flatte, “Spintronics,” *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 5, pp. 907-920, May, 2007.
- [13] M. I. Miah, “Semiconductor spintronics and its requirements,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 10, no. 10, pp. 2487-2493, Oct, 2008.
- [14] M. J. Deen, and F. Pascal, “Electrical characterization of semiconductor materials and devices - review,” *Journal of Materials*

- Science-Materials in Electronics*, vol. 17, no. 8, pp. 549-575, Aug, 2006.
- [15] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3rd ed., [Piscataway, NJ] Hoboken, N.J.: IEEE Press ; Wiley, 2006.
 - [16] L. J. v. d. Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1-9, 1958.
 - [17] R. L. Petritz, "Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface," *Physical Review*, vol. 110, no. 6, pp. 1254-1262, 1958.
 - [18] S. M. Sze, and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed., Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007.
 - [19] S. Lee, *Encyclopedia of chemical processing*, New York: Taylor & Francis, 2006.
 - [20] R. G. Delatorre, M. L. Munford, V. Stenger *et al.*, "Electrodeposited p-type magnetic metal-base transistor," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, pp. -, Apr 15, 2006.
 - [21] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay *et al.*, "p-type metal-base transistor," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 23, pp. -, Jun 5, 2006.
 - [22] T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. C. Zhou *et al.*, "Electrochemical deposition of copper(I) oxide films," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 10, pp. 2499-2504, Oct, 1996.
 - [23] T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran *et al.*, "Galvanostatic deposition and characterization of cuprous oxide thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 216, no. 1-4, pp. 304-310, Jul, 2000.
 - [24] Y. C. Zhou, and J. A. Switzer, "Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films," *Scripta Materialia*, vol. 38, no. 11, pp. 1731-1738, May 5, 1998.
 - [25] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase *et al.*, "Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu₂O films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 4, pp. C179-C182, 2005.
 - [26] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, "Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials," *Physical Review B*, vol. 76, no. 4, pp. -, Jul, 2007.
 - [27] I. Pallecchi, L. Pellegrino, N. Banerjee *et al.*, "Cu₂O as a nonmagnetic semiconductor for spin transport in crystalline oxide electronics," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 81, pp. 10, 2010.
 - [28] A. E. Rakhshani, "The Role of Space-Charge-Limited-Current Conduction in Evaluation of the Electrical-Properties of Thin Cu₂O Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 4, pp. 2365-2369, Feb 15, 1991.

- [29] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid state physics*, New York,: Holt, 1976.
- [30] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed., Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [31] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2° ed.: Editora Livraria da Física, 2004.
- [32] M. Lundstrom, *Fundamentals of carrier transport*, 2nd ed., Cambridge, U.K. ; New York: Cambridge University Press, 2000.
- [33] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1995.
- [34] K. F. Brennan, and A. S. Brown, *Theory of modern electronic semiconductor devices*, New York: John Wiley, 2002.
- [35] D. P. Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan *et al.*, “Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO₂ thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 21, pp. 6129-6136, Sep 1, 2009.
- [36] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*, 2nd ed., New York: Wiley, 2002.
- [37] C. Hamaguchi, *Basic semiconductor physics*, Berlin ; New York: Springer, 2001.
- [38] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani *et al.*, “Review of Some Charge Transport Properties of Silicon,” *Solid-State Electronics*, vol. 20, no. 2, pp. 77-89, 1977.
- [39] J. Y. W. Seto, “Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 12, pp. 5247-5254, 1975.
- [40] A. Yildiz, N. Serin, T. Serin *et al.*, “The effect of intrinsic defects on the hole transport in Cu₂O,” *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 3, no. 10, pp. 1034-1037, Oct, 2009.
- [41] G. Ng, D. Vasileska, and D. K. Schroder, “Calculation of the electron Hall mobility and Hall scattering factor in 6H-SiC,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 5, pp. -, Sep 1, 2009.
- [42] B. G. Yacobi, *Semiconductor materials : an introduction to basic principles*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [43] D. H. Petersen, O. Hansen, R. Lin *et al.*, “Micro-four-point probe Hall effect measurement method,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 1, pp. -, Jul 1, 2008.
- [44] H. How, T. M. Fang, F. Lu *et al.*, “Hall-effect characterization in semiconductor heterostructure junctions using polarized laser signal,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 8, pp. 4759-4761, Apr 15, 1996.
- [45] R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials : principles and applications*, New York: Wiley, 2000.
- [46] R. Dalven, *Introduction to applied solid state physics : topics in the applications of semiconductors, superconductors, ferromagnetism, and*

- the nonlinear optical properties of solids*, 2nd ed., New York: Plenum Press, 1990.
- [47] R. Zandonay, "Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p," Dissertação, Dep. de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
 - [48] J. Singleton, *Band theory and electronic properties of solids*, Oxford ; New York: Oxford University Press, 2001.
 - [49] J. P. Han, M. R. Shen, W. W. Cao *et al.*, "Hopping conduction in Mn-doped ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 1, pp. 67-69, Jan 6, 2003.
 - [50] M. Balkanski, and R. F. Wallis, *Semiconductor physics and applications*, Oxford ; New York: Oxford University Press, 2000.
 - [51] J. D. Patterson, and B. C. Bailey, *Solid-state physics : introduction to the theory*, [2nd ed., Berlin ; New York: Springer, 2007.
 - [52] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves *et al.*, "Electrical, structural and optical characterization of copper oxide thin films as a function of post annealing temperature," *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 206, no. 9, pp. 2143-2148, Sep, 2009.
 - [53] M. L. Peres, "Localização de Anderson e Transição Metal-Isolante em Filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ", Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo / SP, 2008.
 - [54] B. I. Shklovski*i*, and A. L. *Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Berlin ; New York: Springer-Verlag, 1984.
 - [55] V. F. Gantmakher, *Electrons and disorder in solids*, Oxford Oxford ; New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 2005.
 - [56] B. Kramer, and A. Mackinnon, "Localization - Theory and Experiment," *Reports on Progress in Physics*, vol. 56, no. 12, pp. 1469-1564, Dec, 1993.
 - [57] V. Stenger, "Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre," Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
 - [58] S. K. Cheung, and N. W. Cheung, "Extraction of Schottky Diode Parameters from Forward Current-Voltage Characteristics," *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 2, pp. 85-87, Jul 14, 1986.
 - [59] I. Y. Erdogan, and O. Gullu, "Silicon MIS diodes with Cr2O3 nanofilm: Optical, morphological/structural and electronic transport properties," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 13, pp. 4185-4191, Apr 15, 2010.
 - [60] A. Turut, M. Saglam, H. Efeoglu *et al.*, "Interpreting the Nonideal Reverse Bias C-V Characteristics and Importance of the Dependence of Schottky-Barrier Height on Applied Voltage," *Physica B*, vol. 205, no. 1, pp. 41-50, Jan, 1995.

- [61] G. Walker, and E. R. Bingham, *Low-capacity cryogenic refrigeration*, Oxford New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1994.
- [62] C. Enss, and S. Hunklinger, *Low-temperature physics*, Berlin ; New York: Springer, 2005.
- [63] I. Janis Research Company, "Closed Cycle Refrigerator System Manual," 2008.
- [64] A. Ballestar, C. I. L. de Araujo, R. G. Delatorre *et al.*, "Measuring Magnetoresistance in a 2D Intergranular Magnetic-Semiconducting Material," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 22, no. 8, pp. 737-748, Nov, 2009.
- [65] W. C. O'Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, *Handbook of semiconductor silicon technology*, Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, 1990.
- [66] I. S. Brandt, "Eletrodeposição de Filmes Finos de Cu₂O Dopados com Cobalto ", Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [67] D. O. Scanlon, B. J. Morgan, G. W. Watson *et al.*, "Acceptor Levels in p-Type Cu₂O: Rationalizing Theory and Experiment," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 9, pp. -, Aug 28, 2009.
- [68] D. O. Scanlon, B. J. Morgan, and G. W. Watson, "Modeling the polaronic nature of p-type defects in Cu₂O: The failure of GGA and GGA plus U," *Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 12, pp. -, Sep 28, 2009.
- [69] d. A. C. I. L. Brandt I. S. , Stenger V. , Delatorre R. G., and Pasa A. A., "Electrical characterization of Cu/Cu₂O electrodeposited contacts," *ECS Transactions*, vol. 14, no. 1, pp. 7, 2008.
- [70] T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran *et al.*, "Potentiostatic deposition and characterization of Cu₂O thin films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 6, pp. 565-569, Jun, 2002.
- [71] A. E. Rakhshani, "Thermostimulated Impurity Conduction in Characterization of Electrodeposited Cu₂O Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 4, pp. 2290-2295, Feb 15, 1991.
- [72] N. Kikuchi, K. Tonooka, and E. Kusano, "Mechanisms of carrier generation and transport in Ni-doped Cu₂O," *Vacuum*, vol. 80, no. 7, pp. 756-760, May 31, 2006.
- [73] S. J. May, A. J. Blattner, and B. W. Wessels, "Negative magnetoresistance in (In,Mn)As semiconductors," *Physical Review B*, vol. 70, no. 7, pp. -, Aug, 2004.